

SÉRIE A, N° 813.

N° D'ORDRE :

1608.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. G. RIBAUD.

Agrégé Préparateur à l'École Normale supérieure,
Chargé de mission à l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION DE LA
LUMIÈRE PAR LES GAZ (RÉGIONS CONTINUES ET
RAIES D'ABSORPTION).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 mai 1918, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY,	<i>Président.</i>
J. PERRIN,	} <i>Examineurs.</i>
A. COTTON,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

SÉRIE A, N° 813.

N° D'ORDRE :

1608.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. G. RIBAUD,

Agrégé Préparateur à l'École Normale supérieure,
Chargé de mission à l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION DE LA
LUMIÈRE PAR LES GAZ (RÉGIONS CONTINUES ET
RAIES D'ABSORPTION).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 mai 1918, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président.*
J. PERRIN, *Examineurs.*
A. COTTON, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Professeur honoraire...	P. PUISEUX.	
	VELAIN.....	Géographie physique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	KENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
Professeurs.....	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	N.....	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES MAÎTRES

MM. H. ABRAHAM ET A. COTTON

Hommage respectueux et reconnaissant.

A LA MÉMOIRE DE MES CAMARADES

CHAUMONT, BRESCH, DESROCHE,
TOURNOIS, LONGCHAMBON

Morts pour la France.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE PAR LES GAZ.

INTRODUCTION.

Le présent travail a été entrepris dans le but d'étudier l'absorption de la lumière par les corps à l'état gazeux.

Les gaz et vapeurs présentent sur les solides l'avantage de posséder à la fois de larges régions continues d'absorption et des raies très fines. Pour les raies d'absorption, du moins celles n'obéissant pas à la loi de Kirchhoff, les données quantitatives font défaut. En ce qui concerne les régions continues, les études systématiques faites dans l'infra-rouge n'ont pas, comme nous le verrons plus loin, conduit à des résultats concluants.

J'ai pensé que l'étude quantitative de ces deux catégories d'absorption, faite sur un même corps, pouvait fournir quelques renseignements sur les théories de l'absorption et permettrait en particulier de décider si la théorie cinétique est applicable ou non aux larges régions continues.

R.

Il y a intérêt à choisir pour cette étude des corps aussi simples que possible au point de vue chimique. Mes études ont porté sur les vapeurs des halogènes, principalement la vapeur de brome, dont les raies ont déjà donné lieu à un certain nombre d'observations qualitatives. Ces vapeurs ont l'inconvénient d'être difficilement maniables, mais présentent en revanche des avantages sur lesquels nous aurons l'occasion d'insister.

La première Partie du travail contient un exposé succinct des données théoriques et expérimentales que l'on possède dès maintenant sur l'absorption de la lumière. J'ai consacré la plus large place aux résultats quantitatifs connus et au contrôle qu'ils apportent aux théories admises.

Dans la seconde Partie figurent le détail et les résultats des mesures que j'ai entreprises sur l'absorption continue des vapeurs de brome et de chlore; j'ai fait précéder cet exposé d'une étude critique des procédés de mesures de l'absorption dans l'ultraviolet.

La troisième Partie contient un ensemble de remarques générales sur l'absorption de la lumière dans le cas des larges régions continues.

La quatrième Partie est consacrée aux mesures quantitatives faites sur les raies d'absorption de la vapeur de brome; dans le dernier Chapitre j'ai cherché à mettre en évidence les liens qui rattachent ces raies aux phénomènes magnéto-optiques connus.

Mes recherches ont été faites au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale supérieure ⁽¹⁾; je tiens à remercier bien vivement M. Abraham qui a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire et m'a souvent aidé de

⁽¹⁾ Tous les résultats donnés dans le présent travail ont été obtenus avant juin 1914, la publication en a été retardée du fait des hostilités.

ses conseils et de ses encouragements; j'adresse également l'expression de ma plus vive reconnaissance à M. Cotton qui a bien voulu s'intéresser de façon constante à mon travail et me faire profiter de sa compétence dans le domaine de l'Optique.

PREMIÈRE PARTIE.

DONNÉES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE.

CHAPITRE I.

Courbes d'absorption et données théoriques.

a. COURBES D'ABSORPTION. — Pour représenter l'absorption tout le long du spectre, on trace des courbes (courbes d'absorption) obtenues en portant en abscisse soit la longueur d'onde λ , soit la fréquence (ou la pulsation ω qui lui est proportionnelle), et en ordonnée une grandeur qui mesure l'absorption. Même dans des Mémoires récents on porte quelquefois en ordonnée la fraction A de la lumière absorbée par rapport à la lumière incidente, cette fraction étant rapportée à une épaisseur absorbante connue, généralement 1^{cm}.

Dans la plupart des cas il semble bien préférable d'utiliser d'autres grandeurs. Si l'on désigne par J_0 ⁽¹⁾ l'intensité de la lumière de longueur d'onde λ qui entre dans le corps absorbant, J l'intensité de la lumière qui sort du

⁽¹⁾ Dans ce qui suit nous utilisons les désignations et notations contenues dans le *Recueil des Constantes* de la Société française de Physique. Gauthier-Villars, 1913.

corps absorbant d'épaisseur l , on a entre J_0 , J et l la relation exponentielle

$$(1) \quad J = J_0 e^{-Kl},$$

K désigne alors le coefficient d'absorption du corps pour la radiation λ .

Très souvent, en particulier dans les théories de l'absorption, on introduit le coefficient $n\chi$ (indice d'absorption) lié à K par la relation $K = \frac{4\pi n\chi}{\lambda}$, n étant l'indice du milieu absorbant pour la radiation λ .

La formule (1) s'écrit alors

$$J = J_0 e^{-4\pi n\chi \frac{l}{\lambda}}.$$

Largeur d'une courbe d'absorption. — Pour donner une idée de l'étendue spectrale de l'absorption d'un corps, on ne peut songer à adopter l'intervalle qui sépare les limites où l'absorption cesse d'être appréciable, car, outre que ces limites sont mal définies, elles changent si l'on accroît soit l'épaisseur, soit la concentration du corps absorbant. On a convenu d'appeler *largeur de la bande* la différence des abscisses correspondant aux points où le coefficient d'absorption a une valeur égale à la moitié du coefficient d'absorption maximum. Cette grandeur a l'avantage de ne pas changer si l'on modifie la quantité du corps absorbant; nous verrons en effet que dans ce cas toutes les ordonnées sont simplement multipliées par un même coefficient.

b. THÉORIES DE L'ABSORPTION. — Les théories électromagnétiques de l'absorption, dans lesquelles on fait jouer à l'électron le rôle important, permettent de prévoir *a priori* la forme de la courbe d'absorption des différents corps. Comme les coefficients qui figurent dans l'équation fondamentale diffèrent d'un Mémoire à l'autre, nous allons

préciser ces coefficients pour que les formules qui vont suivre ne puissent donner lieu à aucune difficulté d'application.

Nous ne préciserons pas qu'il s'agit d'un électron, nous appellerons *corpuscule* le centre électrisé qui entre en jeu et *particule* le support matériel de ce corpuscule. Désignons par e la charge électrique du corpuscule et par x le déplacement à partir de la position d'équilibre compté suivant Ox . Nous supposerons en outre que N est le nombre des particules absorbantes par unité de volume et p le nombre des corpuscules absorbants que contient une particule.

Un corpuscule est supposé soumis d'une part à une force quasi élastique, proportionnelle à x , qui tend à le ramener à la position d'équilibre (1).

Sous l'influence de cette seule force $F = kx$, le corpuscule prendrait dans la particule un mouvement pendulaire de période $T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$. Si l'on désigne par ω_m sa pulsation propre on trouve pour expression de F , $F = m\omega_m^2 x$. D'autre part, le champ électrique de l'onde h_x intervient et l'on doit lui ajouter le champ supplémentaire $\frac{4}{3}\pi p N e x$ créé par la polarisation des molécules voisines. Enfin pour expliquer les anomalies (dispersion anormale) que peut présenter la courbe de dispersion en certaines régions du spectre, on doit admettre l'existence d'une force de frot-

(1) On aura une idée de cette force en admettant par exemple avec J.-J. Thomson que la particule entourant le corpuscule est une sphère de densité cubique uniforme et de charge totale $-e$. Si R est son rayon, le corpuscule situé à une distance x du centre sera soumis à une force égale à l'attraction de la sphère électrisée de rayon x ; cette force aurait pour expression $\frac{e^2 x}{R^3}$ (e , en unités électrostatiques).

tement proportionnelle à $\frac{dx}{dt}$. Soit $mr \frac{dx}{dt}$ cette force, r s'appellera *coefficient d'amortissement*.

En définitive l'équation complète du mouvement de l'électron devient

$$(1) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + mr \frac{dx}{dt} + m \omega_m^2 x = \left(h_x + \frac{4}{3} \pi p N e x \right) e.$$

Partant de cette relation et introduisant l'indice imaginaire $n (1 - i\chi)$ la théorie électromagnétique classique montre alors facilement qu'une bande d'absorption isolée est représentée, dans l'échelle des pulsations ω , par la relation

$$(2) \quad 2n\chi = A \frac{\omega r}{\left(\omega^2 - \omega_m^2 + \frac{A}{3} \right)^2 + \omega^2 r^2}.$$

Le coefficient A a pour valeur dans cette expression

$$(3) \quad A = \frac{4 \pi p N e^2}{m}.$$

Si la bande a une largeur faible, la formule (2) peut être simplifiée et devient

$$(4) \quad 2n\chi = \frac{A}{r \omega_m} \frac{1}{\left[\frac{2(\omega - \omega_m)}{r} \right]^2 + 1}.$$

Cette forme d'équation montre que la courbe d'absorption est symétrique et que le terme d'amortissement r mesure précisément ce que nous avons appelé *largeur de la bande*.

Si dans la formule (2) on remplace ω par $\frac{2\pi V}{\lambda}$ (V vitesse de la lumière), l'expression de l'indice d'absorption χ en fonction de la longueur d'onde devient

$$(5) \quad 2n\chi = \frac{g' \lambda^3}{\left[\lambda^2 \left(1 - \frac{g'}{3} \right) - \lambda_m^2 \right]^2 + g'^2 \lambda^2}.$$

Ici encore, pour une bande étroite, l'expression se simplifie et devient

$$(6) \quad 2n\chi = \frac{g\lambda_m}{g'} \frac{1}{\left[\frac{2(\lambda - \lambda_m)}{g'} \right]^2 + 1},$$

tout à fait analogue à la formule (4); dans l'échelle des λ la courbe d'absorption a encore même forme; sa largeur est mesurée par le coefficient g' .

En effectuant les calculs permettant de passer de (2) à (5), on trouve entre les différents coefficients qui y figurent les relations

$$(7) \quad g' = \frac{\lambda_m^2}{2\pi V} r,$$

$$(8) \quad g = \frac{A\lambda_m^2}{(2\pi V)^2}.$$

Une théorie complète de l'absorption devrait, étant donnée la constitution chimique d'un corps, permettre de déterminer complètement la courbe d'absorption et en particulier de calculer λ_m , le terme d'amortissement et la valeur de l'indice d'absorption maximum.

Aucune théorie ne donne actuellement de renseignements sur λ_m . La théorie électronique fixe la forme de la courbe d'absorption, c'est-à-dire donne une relation entre les trois grandeurs précédentes; nous allons voir quels renseignements elle fournit en outre sur leurs valeurs respectives.

c. GRANDEUR DE χ_m ET NATURE DES CENTRES ABSORBANTS. — Si l'on se reporte à la formule (3), on voit qu'il est possible de calculer *a priori* le coefficient A et par suite g si l'on connaît, d'une part la nature des corpuscules électrisés qui entrent en jeu (charge e et masse m), et d'autre part le nombre de ces corpuscules contenus dans une molécule. Il est légitime de supposer la charge e égale à celle d'un électron; si p désigne alors le nombre de

corpuscules absorbants dans une molécule, l'expression qui donne g en fonction de la densité d du corps absorbant ⁽¹⁾ et de la masse moléculaire M est la suivante [voir formules (3) et (8)] :

$$g = \frac{\lambda_m^2 p (N' e) \frac{d}{M} \frac{e}{m}}{\pi V^2},$$

où N' représente le nombre de molécules dans une molécule-gramme et e la charge de l'électron en unités électrostatiques.

Si l'on convient d'exprimer e en unités électromagnétiques, on tire de l'expression précédente la relation

$$(9) \quad p \frac{e}{m} = \frac{\pi g M}{\lambda_m^2 \cdot 9660 \cdot d}.$$

Dans le cas d'un gaz on pourra introduire la pression H en centimètres de mercure et la formule (9) devient

$$(10) \quad p \frac{e}{m} = \frac{\pi \times g \times 76 \times 22400}{\lambda_m^2 \times 9660 \times H}.$$

Dès lors, le nombre $p \frac{e}{m}$ ainsi calculé à partir de la courbe expérimentale d'absorption pourra, joint à d'autres considérations, nous fournir des renseignements intéressants sur les corpuscules électrisés qui entrent en jeu. Si par exemple nous trouvons $p \frac{e}{m}$ voisin de $1,77 \cdot 10^7$, nous serons en droit de conclure que le corpuscule qui intervient est l'électron et que chaque molécule en contient un.

d. COEFFICIENTS D'AMORTISSEMENT. — Lorsque, pour concilier la théorie avec l'existence d'une dispersion anormale, nous avons introduit dans la formule (1) le coefficient r , nous n'avons pas précisé son origine.

(1) S'il s'agit d'une solution ce sera la masse du corps absorbant dans 1 cm³ de la solution.

Deux théories donnent de ce coefficient une interprétation physique. La première (théorie cinétique) a été développée par J.-J. Thomson ⁽¹⁾ dans le cas des métaux, par Lorentz ⁽²⁾ et L. Bloch ⁽³⁾ dans le cas des gaz. On suppose que, sous l'influence du champ électrique de l'onde, le centre absorbant (corpuscule électrisé et support matériel) acquiert de l'énergie cinétique qu'il cède ensuite aux centres voisins lorsqu'il les rencontre. On conçoit alors que le temps τ qui sépare deux chocs consécutifs doive influencer sur l'absorption. Le calcul montre en effet que tout se passe comme si l'on introduisait dans la formule (1) un terme r dont la valeur est donnée en fonction de τ par

$$(11) \quad r = \frac{2}{\tau};$$

g' prend alors la valeur

$$(12) \quad g' = \frac{\lambda_m^2}{\pi V \tau}.$$

La seconde théorie due à Planck recherche l'amortissement d'un centre absorbant dans ce fait que tout corpuscule électrisé dont l'accélération varie doit émettre de la lumière, la réaction de rayonnement qui en résulte est proportionnelle à $\frac{d^3 x}{dt^3}$, en désignant encore par x le déplacement du centre électrisé à partir de sa position d'équilibre; si x est une fonction périodique du temps, la dérivée se ramène à une dérivée première analogue à celle introduite dans la formule (1) et le coefficient r prend alors pour expression

$$(13) \quad r = \frac{2 e^2}{3 m V \lambda_m^2},$$

⁽¹⁾ J.-J. THOMSON, *Philos. Mag.*, août 1907.

⁽²⁾ H.-A. LORENTZ, *Proceed. Amsterdam*, t. VIII, 1905.

⁽³⁾ L. BLOCH, *Radium*, t. VI, 1909, p. 172. On trouvera dans ce travail un exposé critique de la théorie et une bibliographie des recherches expérimentales ayant servi à des essais de contrôle.

d'où

$$(14) \quad g' = \frac{e^2}{3\pi m V^2}$$

et en supposant e mesuré en unités électromagnétiques

$$(14 \text{ bis}) \quad g' = \frac{e^2}{3\pi m}.$$

Disons tout de suite que la valeur g' , que l'on calculerait par cette dernière formule, est considérablement plus faible que les largeurs observées tant pour les larges bandes d'absorption que pour les raies fines.

e. FORMULES DE DISPERSION. — Signalons enfin les formules données également par la théorie électromagnétique de l'absorption et reliant l'indice n du corps aux grandeurs Λ , g , g' , ... considérées précédemment :

$$(2 \text{ bis}) \quad n^2 - \chi^2 - 1 = \Sigma \Lambda \frac{\omega_m^2 - \omega^2 + \frac{\Lambda}{3}}{(\omega_m^2 - \omega^2)^2 + \chi^2 \omega^2},$$

$$(5 \text{ bis}) \quad n^2 - \chi^2 - 1 = \Sigma g \frac{\lambda^2 \left[\lambda^2 \left(1 - \frac{g}{3} \right) - \lambda_m^2 \right]}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}.$$

Si l'on se trouve éloigné d'une région d'absorption sélective (dispersion normale), g' doit être négligé, g a une valeur très faible, χ a également une valeur négligeable et la formule (5 bis) devient

$$(15) \quad n^2 - 1 = \Sigma \frac{g \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

On explique alors la variation de l'indice n dans les régions de transparence en admettant dans l'infrarouge ou l'ultraviolet l'existence de régions d'absorption.

En supposant le cas simple d'une seule période propre dans l'infrarouge (λ_r), et d'une seule dans l'ultraviolet (λ_v),

la formule (II) développée suivant les puissances de $\frac{\lambda_v}{\lambda}$ et de $\frac{\lambda}{\lambda_r}$ se met alors sous la forme classique

$$n^2 - 1 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots + a\lambda^2 + a'\lambda^4 + \dots$$

avec

$$A = g_v, \quad B = g_v \lambda_v^2, \quad C = \frac{g_v'}{\lambda_r^2}.$$

Cette formule de dispersion s'est trouvée vérifiée par l'expérience et, de la courbe expérimentale, il est possible de déduire les longueurs d'onde correspondant aux périodes propres infrarouge et ultraviolette. Les valeurs des coefficients g_v et g_r permettent, en outre, en s'aidant de la relation (9), de déterminer quelle doit être la nature des centres électrisés qui entrent en jeu. De cette étude il semble résulter que dans l'ultraviolet les périodes propres sont dues aux vibrations des électrons, dans l'infrarouge aux vibrations de l'atome.

f. EFFET DÔPPLER. — Dans tout ce qui précède, nous avons admis que le centre absorbant était immobile; aux causes d'élargissement signalées plus haut s'ajoute celle qui tient à ce que les centres absorbants sont constamment en mouvement.

Considérons un centre absorbant qui, s'il était au repos, donnerait une raie de largeur infiniment petite et de longueur d'onde λ_m . En réalité le centre absorbant est, à un instant donné, animé d'une certaine vitesse. Si v est la composante algébrique de cette vitesse suivant la direction de la lumière incidente, le centre absorbant n'absorbe plus la radiation de longueur d'onde λ_m , mais celle de longueur d'onde λ donnée par la relation

$$\lambda = \lambda_m \frac{V + v}{V};$$

c'est l'extension du phénomène de Döppler au cas de l'absorption. Si maintenant nous considérons tous les centres d'une masse absorbante, ces centres ont des vitesses, dirigées dans toutes les directions qui, en valeur absolue, varient autour d'une valeur moyenne $\bar{v}$ (vitesse moyenne) suivant la loi de répartition de Maxwell.

Si l'on considère les projections de ces vitesses sur la direction de la lumière incidente, la courbe de répartition de ces projections est de la forme

$$n = n_0 e^{-a^2 v^2};$$

si dans cette formule on remplace v par $\frac{V(\lambda - \lambda_m)}{\lambda_m}$ on obtient pour χ , en remarquant que χ est proportionnel au nombre n de molécules ayant la vitesse v , une relation de la forme ⁽¹⁾

$$\chi = \chi_m e^{-b^2(\lambda - \lambda_m)^2},$$

dans laquelle le terme b^2 est fonction de la vitesse moyenne $\bar{v}$.

Si l'en convient encore d'appeler *largeur de la région d'absorption* la différence δ des deux longueurs d'onde pour lesquelles χ est égal à $\frac{\chi_m}{2}$, on trouve pour expression de δ

$$\delta = \frac{\lambda_m}{V} \sqrt{\frac{2 \log 2}{3}} \bar{v}.$$

Nous verrons, à propos des raies d'absorption des gaz, l'importance de cet effet Döppler sur l'absorption.

⁽¹⁾ Analogue à celle que l'on rencontre dans le cas de l'émission (voir SCHÖNRÖCK, *Annalen der Physik*, 4^e série, t. XX, 1906, p. 995, et t. XXII, 1907, p. 209).

CHAPITRE II.

Données expérimentales sur l'absorption.

A. ... ASPECTS DES SPECTRES D'ABSORPTION.

a. GAZ ET VAPEURS. --- Les gaz et vapeurs présentent d'abord une ou plusieurs régions où l'absorption est continue dans un intervalle spectral très grand (50^{μ}) et, en outre, des raies très fines qui, vues avec un appareil très dispersif, peuvent présenter l'aspect de bandes.

Il a y lieu, pour ces raies, de faire une distinction entre les raies d'absorption correspondant aux raies qu'émet le corps dans les conditions où l'on observe l'absorption, c'est-à-dire les raies pour lesquelles la loi de Kirchhoff s'applique (certaines raies des vapeurs métalliques incandescentes par exemple) (1^{er} type), et les raies d'absorption ne correspondant pas à des raies d'émission (raies des vapeurs de tous les métalloïdes et des composés gazeux minéraux et organiques) (2^e type).

Les propriétés de ces deux sortes de raies sont en effet assez différentes. En particulier les premières présentent, comme les raies d'émission qui leur correspondent, un phénomène de Zeeman très net, tandis que, parmi les dernières, celles qui ont été étudiées (brome, iode, vapeurs nitreuses) n'ont pas présenté ce phénomène ou l'ont présenté à un degré extrêmement faible.

b. CORPS A L'ÉTAT SOLIDE, LIQUIDE OU EN SOLUTION. — Pour les corps dans ces états physiques on n'a trouvé, dans le spectre visible et dans l'ultraviolet, que des régions continues d'absorption sans aucune raie fine.

Il faut faire exception pourtant pour les terres rares qui, solides ou en solution, présentent des bandes très

étroites se rapprochant par certains points des raies du premier type; elles présentent, en effet, un effet Zeeman très marqué, beaucoup plus grand que dans le cas des raies métalliques ⁽¹⁾.

Il n'en est pas de même dans l'infrarouge. A partir de $\lambda = 750^{\mu}$ on trouve des raies fines isolées dans le spectre et des bandes étroites, mal étudiées il est vrai, les procédés d'étude étant ici moins commodes que dans les autres régions du spectre ⁽²⁾.

B. — SPECTRES D'ABSORPTION

D'UN MÊME CORPS SOUS DIVERS ÉTATS PHYSIQUES.

Raies. — D'abord, en ce qui concerne les *raies* d'absorption, dans le spectre visible et l'ultraviolet, lorsqu'on passe de la vapeur au liquide, à la solution ou au solide les raies d'absorption font place à une région continue pouvant présenter, dans certains cas, de nombreux maximums correspondant aux régions où, dans le spectre de la vapeur, les lignes étaient le plus serrées.

On peut d'ailleurs passer de façon progressive du spectre de la vapeur au spectre de la solution liquide en prenant de la vapeur et en lui ajoutant un gaz non absorbant dont on augmente progressivement la pression.

Régions continues. — Très souvent, lorsque la vapeur possède une large bande continue d'absorption, on retrouve cette même bande dans le cas du liquide, du solide ou des solutions, et cela aussi bien dans l'infrarouge que dans le spectre visible ou l'ultraviolet ⁽³⁾. Mais le maximum de

⁽¹⁾ Voir J. BECQUEREL, *Recueil de Constantes* de la Société française de Physique, p. 538 et 682. Gauthier-Villars, 1913.

⁽²⁾ On trouvera à la fin du Tome III de Kayser (*Handbuch der Spektroskopie*) des schémas de ces spectres d'absorption infrarouges.

⁽³⁾ Eau dans l'infrarouge (KAYSER, *Handbuch der Spektroskopie*, t. III, p. 76). — Oxygène gazeux et liquide (KAYSER, *Ibid.*, t. III, p. 132).

cette bande a subi un déplacement vers le rouge plus grand pour le solide que pour le liquide et, dans le cas des solutions, variable avec la nature du solvant.

L'ordre de grandeur de ces déplacements est donné par les quelques nombres qui suivent :

	λ_m .
Dianilido-anthraquinone { solide.....	533 ⁽¹⁾
vapeur.....	480 (1)
Solutions d'iode dans dif- { Éther.....	480
férents solvants. { Benzine.....	495
	Sulfure de carbone. 515 (2)

La théorie donnée plus haut permet d'expliquer ces déplacements. Si l'on se reporte en effet à la formule (5) et si le corps absorbant est pris gazeux à une pression faible, g a alors une valeur très petite de l'ordre de 10^{-5} , et le maximum d'absorption est obtenu pour $\lambda = \lambda_m$.

Si l'on prend le corps à l'état liquide ou solide, g peut prendre alors une valeur notable et le maximum d'absorption sera obtenu pour

$$\lambda = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1 - \frac{g}{3}}}$$

ou, comme g a en général une valeur faible vis-à-vis de 1, le déplacement $\Delta\lambda$ est donné par

$$(16) \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda_m} = \frac{g}{6}.$$

Le déplacement se fera bien vers les grandes longueurs d'onde et sa valeur calculée à partir de la formule précédente est bien de l'ordre de grandeur fourni par l'expérience.

(1) KÖNIGSBERGER et KÜPFERER, *Ann. der Physik*, t. XXXVII, 1912, p. 601.

(2) STÖCKL, *Inaugural dissertation*. München, 1900.

Par exemple, en partant des nombres expérimentaux obtenus pour la dianilido-anthraquinone, $g = 0,17$.

La formule (16) donne $\Delta\lambda = 16\mu$.

La valeur fournie par l'expérience est 53μ .

Nous venons de voir que, lorsqu'une bande existait pour la vapeur, on retrouvait souvent une bande à la même place dans le liquide, le solide ou les solutions; ce fait est loin d'être général. Fréquemment, la bande qui existait pour la vapeur ne se retrouve plus pour un autre état physique; il peut même, dans certains cas, apparaître de nouvelles bandes. Par exemple, l'iode vapeur possède une bande dont le maximum se trouve vers $\lambda = 475\mu$; la solution dans l'alcool est totalement transparente dans cette région. Le brome vapeur a une bande d'absorption dont le maximum a pour longueur d'onde $\lambda = 420\mu$; dans le brome liquide on retrouve cette même bande d'absorption; mais, alors que la vapeur de brome est totalement transparente entre 340μ et 250μ , le brome liquide possède une bande nouvelle commençant vers 350μ et s'étendant jusqu'au delà de 250μ .

Les relations entre ces différentes bandes n'ont d'ailleurs pas été étudiées et, sans que l'on ait de preuves bien sérieuses, il semble que dans les différents cas la molécule qui absorbe n'est pas la même. Des mesures cryoscopiques et ébullioscopiques ont montré que, dans les solvants de l'iode déjà signalés donnant une bande vers 500μ , la molécule absorbante serait la molécule I_2 , la même que pour la vapeur. Pour les autres solvants ne donnant pas cette bande, l'ébullioscopie indique une molécule plus complexe.

L'absorption de ces solutions n'a encore été étudiée que dans le spectre visible et il n'est peut-être pas inutile d'insister sur l'intérêt que présenteraient des recherches quantitatives prolongées jusque dans l'ultraviolet sur ces solutions.

C. — DONNÉES QUANTITATIVES.

a. CORPS A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT GAZEUX. —

Dans un intéressant Mémoire ⁽¹⁾, Königsberger et Küpferer font l'étude quantitative comparée d'une même matière colorante à l'état gazeux et à l'état solide (indigo, alizarine, etc.) et montrent d'abord que pour ces deux états le coefficient g' a même valeur et de plus que les coefficients d'absorption maxima sont très sensiblement proportionnels aux masses spécifiques.

Si nous interprétons ceci d'une autre façon, la conclusion est la suivante : bien que, lorsqu'on passe de la vapeur au solide, le nombre de molécules dans un même volume augmente très notablement (1000 fois plus grand), chaque molécule absorbe comme si elle était seule.

Il serait du plus haut intérêt de généraliser ces faits pour d'autres exemples et en particulier de rechercher si la règle précédente est encore valable dans le cas où la vapeur et le solide (ou le liquide) ont, outre la bande commune que l'on étudie, d'autres bandes n'appartenant qu'à l'un des états. Tel est le cas comme nous l'avons vu pour le brome vapeur et le brome liquide (p. 16).

b. SOLUTIONS. — 1^o *Loi des concentrations.* — Si, dans un même solvant, on dissout des quantités variables d'un corps absorbant et si l'on définit la concentration comme étant la masse du corps absorbant contenue dans l'unité de volume de la solution ⁽²⁾, l'expérience

⁽¹⁾ KÖNIGSBERGER et KÜPPERER, *Ann. der Phys.*, t. XXXVII, 1912, p. 617.

⁽²⁾ Dans la plupart des travaux on adopte d'autres définitions de la concentration, par exemple le poids du corps absorbant dissous dans 1^g de solvant. En raison même des considérations qui suivent, il semble beaucoup plus correct d'admettre la définition que nous donnons ci-dessus; c'est en effet le nombre des molécules

montre que, pour toute longueur d'onde, le coefficient d'absorption est proportionnel à cette concentration (loi de Beer), autrement dit les absorptions produites par les différentes molécules absorbantes s'ajoutent simplement.

La loi précédente n'est toutefois valable que si les solutions sont relativement étendues; dans le cas des solutions très concentrées, on observe des divergences dont l'origine n'a pas encore été élucidée.

2° *Position du maximum et grandeur de l'absorption dans le cas de divers solvants.* — Si maintenant on considère les solutions d'un même corps dans divers solvants, nous avons déjà vu que pour une même bande les maximums n'occupaient pas tout à fait la même place et nous avons indiqué l'ordre de grandeur des différences observées (p. 15). A ces déplacements du maximum se superpose également un changement dans la valeur du coefficient d'absorption maximum. Voici, à titre d'exemple, les nombres déduits des mesures de Stöckl ⁽¹⁾ sur les solutions d'iode, ramenés à une même concentration (0^e,002495 d'iode dans 1^{cm}³ de solution):

	<i>γ_m</i> .
Solution dans l'éther.....	81,10 ⁶
» la benzine.....	85
» le chloroforme.....	79
» le sulfure de carbone.	116

Ces nombres nous montrent que l'absorption propre

absorbantes dans un volume donné qui importe. S'il s'agit d'un même solvant l'importance est faible car la densité de la solution est toujours voisine de celle du solvant pur; mais si l'on se propose par exemple de comparer les absorptions d'un même corps dissous dans différents solvants, cette définition pourra seule donner une idée exacte de l'influence du solvant.

(¹) STÖCKL, *Inaugural Dissertation*. München, 1900.

d'une molécule ne se conserve pas quantitativement si l'on passe d'un solvant à l'autre, et ce fait peut sembler en contradiction avec ce que nous avons vu dans le cas des changements d'état. Il me semble possible de lever cette contradiction apparente en remarquant que, pendant l'absorption, chaque molécule absorbante absorbe de l'énergie; en vertu du théorème d'équipartition, cette énergie absorbée par les différentes molécules absorbantes se répartit également entre toutes les molécules présentes; dans le cas d'un corps pur chaque molécule absorbante absorbe en moyenne comme si elle était seule; dans le cas d'une solution il n'en est plus de même, la nature des molécules inertes ajoutées importe. Les mêmes considérations permettent d'expliquer que pour des solutions étendues d'un corps dans un même solvant l'absorption doit être, pour les faibles concentrations, proportionnelle au nombre de molécules absorbantes par centimètre cube, et qu'il ne doit plus en être de même dès que la concentration prend une valeur appréciable.

Nous n'avons d'ailleurs sur cette influence du solvant aucune théorie, même imparfaite, et aucune relation quantitative empirique.

La règle qualitative suivante : « Le maximum est d'autant plus déplacé vers le rouge que le solvant a un plus grand indice », indiquée par Kundt et que l'on avait cru valable pendant quelque temps, est en désaccord avec l'expérience dans un très grand nombre de cas.

Signalons enfin que les recherches quantitatives sur les solutions n'ont été faites que dans le spectre visible, dans une région par conséquent où les solvants n'absorbent pas eux-mêmes. Il serait intéressant de rechercher si, dans les régions où cette absorption propre du solvant intervient, l'absorption obéit à une loi d'additivité et si la loi des concentrations est encore applicable.

c. GRANDEUR DES COEFFICIENTS FIGURANT DANS LES FORMULES D'ABSORPTION ET NATURE DES CENTRES ABSORBANTS. — Une courbe d'absorption ayant été obtenue par l'expérience, on peut la comparer avec la courbe théorique donnée par la théorie électromagnétique (formule 6) et en particulier calculer les valeurs des coefficients g' et g .

La formule (14) déduite de la théorie de Planck donne pour g' , en supposant que le centre absorbant est l'électron, une valeur de l'ordre de 10^{-14} , alors que l'expérience conduit à des valeurs de l'ordre de 10^{-6} . Si l'on admet que le centre absorbant est l'atome, la valeur 10^{-14} devrait être divisée par 1800 et ne donnerait pas davantage un nombre acceptable.

Nous reviendrons, au cours de ce travail, sur la formule de Lorentz et nous montrerons qu'elle n'est pas non plus en accord avec l'expérience lorsqu'il s'agit des larges régions continues d'absorption.

Nous avons vu que, partant de la courbe expérimentale, il était possible de déterminer la valeur du coefficient g et en s'aidant des formules (9) et (10) d'en déduire la valeur de $\rho \frac{e}{m}$, qu'il s'agisse du solide, du liquide, de la solution ou du gaz.

Dans le spectre visible et l'ultraviolet on trouve assez fréquemment des valeurs se rapprochant du $\frac{e}{m}$ d'un électron.

En revanche, dans certains cas, la valeur donnée par l'expérience est notablement inférieure à $1,77 \cdot 10^7$ (500 fois plus faible pour une solution de permanganate de potassium) et la conclusion semblerait être qu'une fraction seulement des molécules présentes prend part à l'absorption.

d. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Une variation

de température peut produire indirectement des changements profonds dans le spectre d'absorption d'un corps. Ces modifications peuvent tenir à un changement d'état physique, à des modifications allotropiques (iodures mercuriques), à des phénomènes de dissociation (vapeurs de peroxyde d'azote), et même à des réactions chimiques.

Si l'on envisage les modifications moins profondes dues au seul fait de l'action directe de la température, on trouve *qu'un accroissement de température déplace dans tous les cas le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde*. Ces déplacements dans le cas des solides atteignent 20^{μ} pour une variation de température de 100° et peuvent, pour des variations de température suffisantes, se traduire par un changement appréciable de couleur; dans le cas des gaz ces déplacements sont, comme nous le verrons au cours de ce travail, beaucoup plus faibles.

Des mesures quantitatives ont montré qu'au déplacement du maximum se superposent : d'une part, une variation du coefficient d'absorption maximum et d'autre part, un élargissement de la bande lorsque la température croît.

Königsberger et Kilching ⁽¹⁾ ont énoncé à propos de cet élargissement la loi suivante : Le coefficient d'amortissement g' est pour ces bandes proportionnel à la racine carrée de la température absolue; nous aurons l'occasion de montrer, au cours du présent travail, qu'elle est inexacte et doit être rejetée.

(1) KÖNIGSBERGER et KILCHING, *Ann. der Phys.*, t. XXVIII, 1909, p. 920.

CHAPITRE III.

Absorption par les gaz et vapeurs

A. — RAIES D'ABSORPTION.

a. RAIES CORRESPONDANT A DES RAIES D'ÉMISSION. — Les raies d'absorption que nous allons envisager ayant un lien très étroit avec les raies d'émission correspondantes, il est intéressant de rappeler les faits connus relatifs à ces dernières raies. Nous laisserons de côté les lois fixant les positions respectives de ces raies dans le spectre (lois de répartition) pour ne parler que de leurs propriétés individuelles.

1^o *Raies d'émission* (1). — Une raie d'émission occupe une certaine largeur dans le spectre et cette largeur peut tenir aux causes suivantes :

1^o L'amortissement de rayonnement ou de réémission. (Planck);

2^o L'effet Döppler dû aux vitesses des centres en mouvement;

3^o Les chocs des centres voisins (centres lumineux ou particules inertes) venant perturber le mouvement du centre émetteur.

La première cause d'amortissement est négligeable, la seconde a une importance prépondérante aux basses pressions (tubes de Geissler); la courbe spectrale qui en découle est une courbe en cloche (courbe de répartition de Rayleigh). Les recherches expérimentales n'ont porté

(1) On lira avec profit sur ce sujet le Mémoire de FABRY et BUIS-
SON, *La largeur des raies spectrales et la théorie cinétique des gaz*
(*Journ. de Phys.*, t. II, 1912, p. 442).

que sur la largeur de cette courbe, elles ont vérifié en tous points les prévisions théoriques : largeur proportionnelle à la racine carrée de la température absolue, et inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse des particules portant le centre lumineux, ces particules sont ici l'atome.

Aux pressions élevées les chocs interviennent et prennent une importance plus grande que l'effet Döppler (flammes métalliques); si l'on suppose la couche lumineuse suffisamment mince pour que l'absorption n'intervienne pas, la théorie montre que la courbe spectrale est une courbe identique à celle que nous avons donnée à propos des théories de la dispersion (formule 4). Il semble ici hors de doute que la valeur du terme d'amortissement g' figurant dans cette théorie est bien fournie par la théorie cinétique formule (11). Ces raies s'élargissent en effet si l'on fait croître la pression; de plus si, à partir des données expérimentales, on calcule le temps τ qui doit séparer deux chocs consécutifs, dans le cas des raies D du sodium on trouve τ voisin de 2.10^{-10} , nombre en excellent accord avec la valeur donnée par la théorie cinétique des gaz.

Enfin si l'on suppose que la couche qui émet est suffisamment épaisse pour que l'absorption intervienne, Gouy ⁽¹⁾ a montré qu'en accroissant cette épaisseur le pouvoir émissif correspondant au maximum de la raie cesse bientôt d'augmenter, la courbe s'élargit encore, mais présente à sa partie supérieure un palier de plus en plus grand.

2° *Étude des raies d'absorption.* — L'expérience a montré, aussi bien aux basses pressions [tubes de Geissler

⁽¹⁾ GOUY, *Recherches sur les flammes colorées* (Ann. Chim. et Phys., t. XVIII, 1879, p. 5).

à hydrogène, Ladenburg ⁽¹⁾] que dans le cas des flammes métalliques, qu'à une raie d'émission correspondait toujours une raie d'absorption. Au point de vue théorique l'absorption peut d'ailleurs dans ce cas être étudiée parallèlement à l'émission et le calcul montre alors que, quelles que soient la largeur de la raie et l'épaisseur de la couche, la loi de Kirchhoff est applicable. Les expériences de vérification entreprises ⁽²⁾ ont montré d'ailleurs que, dans le cas des flammes, il en est bien ainsi : le rapport $\frac{E}{A}$ du pouvoir émissif au pouvoir absorbant est égal au pouvoir émissif du corps noir à la température de la flamme.

Toutes les propriétés des raies d'émission (effet Zeeman) se retrouvent naturellement pour les raies d'absorption correspondantes.

Enfin, si au lieu de considérer une vapeur métallique au moment où elle émet, on l'étudie dans les conditions où elle n'est pas lumineuse (fragment de sodium chauffé à température relativement basse dans un ballon de verre vidé), on trouve encore les mêmes raies d'absorption.

Tout récemment Füchtbauer et Hoffmann ⁽³⁾ ont fait dans ces conditions une étude quantitative des raies D du sodium et des raies sériées du césium; l'étude a été rendue possible en élargissant notablement ces raies par addition d'un gaz étranger à haute pression. Les mesures faites ont montré que les amortissements donnés par l'expérience sont de l'ordre de grandeur de ceux donnés par la théorie cinétique; de même les rapports $\frac{e}{m}$ calculés

(1) LADENBURG, *Verh. Phys. Gesellschaft*, t. X, 1908, p. 550.

(2) Voir BAUER, *Thèse de doctorat*. Gauthier-Villars, 1912.

(3) FÜCHTBAUER et HOFFMANN, *Ann. der Phys.*, t. XLIII, 1914, p. 97.

sont voisins de la valeur admise pour l'électron sans toutefois que la concordance soit très bonne.

b. BANDES D'ABSORPTION DES TERRES RARES. — Les bandes étroites d'absorption des terres rares se rapprochent par certains points des raies précédentes. Leur largeur est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue, elles possèdent un effet Zeeman très marqué, et se déplacent par variation de température ⁽¹⁾.

c. RAIES NE CORRESPONDANT PAS A DES RAIES D'ÉMISSION. — Comme nous l'avons déjà signalé, certaines raies d'absorption de gaz ou vapeurs (vapeurs des métalloïdes, des composés minéraux et organiques) semblent avoir des propriétés assez différentes de celles que nous venons d'étudier : en particulier, elles ne possèdent pas d'effet Zeeman sensible.

Ces raies ont fait l'objet d'un très petit nombre de travaux : Dufour ⁽²⁾ a montré le premier qu'elles s'élargissaient sous la pression d'un gaz étranger et qu'elles subissaient dans ces conditions un faible déplacement ⁽³⁾ vers les grandes longueurs d'onde, mais les mesures quantitatives sur la largeur de ces raies en fonction de la pression et de la température, et sur la grandeur de leur absorption, font défaut.

B. — ABSORPTION CONTINUE.

Nous venons de rappeler les résultats obtenus dans l'étude des raies d'absorption que présentent les corps

⁽¹⁾ Voir J. BECQUEREL, *Recueil de Constantes physiques*, p. 538 Gauthier-Villars, 1913.

⁽²⁾ DUFOUR, *Radium*, t. V, 1908, p. 86.

⁽³⁾ Ce déplacement est assez analogue aux déplacements produits par un solvant sur la bande continue d'un corps. La théorie manque dans l'un et l'autre cas.

absorbants à l'état gazeux. Sous cet état physique les mêmes corps présentent également, comme nous l'avons vu, de larges régions continues d'absorption.

Il est assez curieux que cette absorption continue n'ait fait l'objet que d'un très petit nombre de travaux; le fait tient probablement à ce que, pour les corps usuels, cette absorption ne s'observe pas dans le spectre visible. Quelques mesures isolées et peu précises ⁽¹⁾ ont été faites dans l'ultraviolet.

Les seules mesures systématiques ont été entreprises depuis quelques années dans l'infrarouge, principalement sur les bandes $2^{\mu},7$ et $4^{\mu},4$ du gaz carbonique, mais les résultats donnés par les différents auteurs présentent des anomalies et des erreurs d'interprétation sur lesquelles je crois bon d'insister un peu.

Le premier travail important dû à Schäfer ⁽²⁾ conduit à cette conclusion que « dans le cas d'un gaz la loi de Beer n'est pas valable, le nombre des molécules n'influe pas seul sur l'absorption, la pression importe ». L'auteur donne à l'appui de ceci le tracé des courbes représentant l'absorption du gaz carbonique à des pressions allant jusqu'à 4^{atm} : les courbes s'étalent lorsque la pression croît. Schäfer porte en ordonnées dans ces courbes non pas le coefficient d'absorption, mais l'absorption pour 100, c'est-à-dire le rapport entre la lumière absorbée et la lumière incidente. Remarquons tout de suite qu'avec un tel choix des coordonnées, même si l'absorption ne dépend que du nombre de molécules absorbantes, c'est-à-dire si le coefficient d'absorption est proportionnel à la pression, on doit observer un élargissement des courbes,

⁽¹⁾ Récemment Fabry et Buisson (*Journ. de Phys.*, 5^e série, t. III, 1913, p. 196) ont donné les résultats de mesures soignées sur l'ozone dans cette région.

⁽²⁾ SCHÄFER, *Ann. der Phys.*, t. XVI, 1905, p. 93.

l' « absorption » n'augmentant que très peu au voisinage du maximum alors qu'elle augmente rapidement loin de ce maximum (1).

C'est cette même considération de l'absorption comme ordonnée qui fait dire quelque part à Eva von Bahr (2), dans un travail plus récent, que « l'absorption de l'oxyde de carbone pur est proportionnelle au carré de la pression ». Si l'on regarde sur la figure 2 la courbe en pointillé représentant l'absorption A, on se rend aisément compte que cette courbe n'est pas une parabole, mais bien une courbe de la forme $A = 1 - e^{-Kp}$, p désignant la pression. On peut d'ailleurs, en partant des données numériques du Tableau 6, calculer le coefficient K. Dans le Tableau qui suit nous avons porté les valeurs de $\log(1 - A)$ et de $K = \frac{10^3}{p} \log(1 - A)$ pour les différentes pressions de l'oxyde de carbone (la longueur du tube absorbant est de 20^{cm}).

p.	A.	1 - A.	log(1 - A).	$K = \frac{10^3 \log(1 - A)}{p}$.
mm				
20.	0,031	0,969	0,014	0,7
100.	0,189	0,811	0,091	0,9
200.	0,293	0,707	0,151	0,7
380.	0,601	0,399	0,399	1,0
500.	0,674	0,326	0,487	1,0
760.	0,801	0,199	0,701	0,9

De ces nombres il résulte que de 0^{atm} à 1^{atm}, la constance du coefficient K est satisfaisante, la loi de Beer se trouve vérifiée.

Dès lors, reportons-nous à l'expérience signalée dans le même travail (p. 783, fig. 1) qui consiste à mettre

(1) Aux ordonnées des courbes tracées par Schäfer, il faut d'ailleurs retrancher les ordonnées de la courbe inférieure représentant l'absorption de la salle.

(2) EVA VON BAHR, *Ann. der Phys.*, t. XXIX, 1909, p. 789.

successivement la même quantité de CO d'une part dans un tube de 3^{cm} de long à la pression de 760^{mm}, d'autre part dans un tube de même section de 33^{cm} de long, la pression étant alors $\frac{760}{11}$. Les absorptions sont très différentes pour les deux tubes (47 pour 100 pour le premier, 19 pour 100 pour le deuxième). Ce fait, infirmant la loi de Beer, se trouve en contradiction avec les conclusions résultant du Tableau donné plus haut.

Si d'ailleurs nous calculons les valeurs de $\log(1 - A)$ pour le tube de 3^{cm}, pression 760^{mm}, nous trouvons 0,276; le tube de 20^{cm} avait donné pour la même pression $\log(1 - A) = 0,701$; ces nombres ne sont pas du tout dans le rapport des longueurs comme le veut la loi exponentielle des épaisseurs.

Cette non-validité de la loi des épaisseurs ressort encore beaucoup plus nettement d'une observation de Schäfer ⁽¹⁾. L'auteur ayant mesuré l'absorption (28,8 pour 100) produite par un tube de 50^{cm} plein de CO², place à la suite un tube de 2^m de long également plein de CO² et constate que l'absorption n'augmente pas de façon sensible au centre de la bande. Il conclut en disant « qu'une couche de 50^{cm} a produit, en quelque sorte, toute l'absorption possible ».

En réalité, en même temps que le corps absorbe, il émet ⁽²⁾.

Il semble bien qu'il y ait là une complication dont la nature a échappé aux expérimentateurs et qui rend très

⁽¹⁾ SCHÄFER, *loc. cit.*, p. 99.

⁽²⁾ H. Schmidt (*Ann. der Phys.*, t. XLII, 1913, p. 415) vient, dans un très intéressant travail, d'étudier l'absorption en même temps que l'émission d'une couche de gaz carbonique pour les bandes infrarouges 2^μ,7 et 4^μ,4, et pour des températures allant jusqu'à 900°. La loi de Kirchhoff s'applique en chaque point de la bande.

incertaines les conclusions données dans les différents travaux; la nécessité de recherches nouvelles sur ce sujet s'impose.

DEUXIÈME PARTIE.

MESURES QUANTITATIVES DE L'ABSORPTION DES VAPEURS DE BROME ET DE CHLORE DANS L'ULTRAVIOLET.

La vapeur de brome possède d'une part un spectre d'absorption de raies fines très serrées allant de $\lambda = 500^{\mu}$ jusqu'au rouge extrême et, d'autre part, une région continue d'absorption comprise entre 520^{μ} et 340^{μ} environ ⁽¹⁾. Les autres halogènes, chlore et iode, possèdent également ces deux catégories de spectres.

On pourrait croire, en premier examen, que dans le cas du brome le spectre continu n'est que la continuation du spectre de raies dans lequel ces raies vont en se resserrant. En réalité il n'en est pas ainsi. Avec un réseau de grand pouvoir de résolution (300 000) on se rend facilement compte qu'entre les raies fines existe une absorption continue notable. De plus, pour le chlore dont les propriétés à ce point de vue sont tout à fait voisines de celles du brome, les deux régions sont complètement distinctes, les raies s'étendent de 535^{μ} à 480^{μ} , la zone continue occupé l'intervalle 450^{μ} , 280^{μ} .

⁽¹⁾ Il est bien entendu que ces données ne sont qu'approximatives; les limites d'une zone d'absorption variant avec la quantité du corps absorbant.

CHAPITRE I.

Étude critique des procédés de mesures de l'absorption dans l'ultraviolet.

a. PROCÉDÉS D'OBSERVATION DANS L'ULTRAVIOLET. —

Dans l'ultraviolet l'œil ne peut servir aux comparaisons photométriques. Les méthodes proposées dans ce but sont les suivantes :

1^o *Utilisation d'une pile thermo-électrique.* — Cette méthode, la seule qui convienne dans l'infrarouge, est dans le cas actuel bien peu sensible, elle peut servir à la rigueur lorsqu'il s'agit de corps assez peu absorbants ⁽¹⁾, mais convient mal dans le cas de très fortes absorptions.

2^o *Mesures basées sur l'effet photo-électrique.* — Ces mesures semblent peu précises en raison des complications apportées par le phénomène photo-électrique qui sert d'intermédiaire. On s'en convaincra d'ailleurs en consultant les nombres donnés par Kreussler ⁽²⁾, pour l'absorption de certains gaz. Si l'on calcule les valeurs des coefficients d'absorption à partir de ces nombres et si l'on trace une courbe continue reliant ces points, on s'aperçoit que les erreurs dépassent certainement 20 pour 100.

3^o Le procédé le plus commode est le procédé par photographie, qui permet, dans des limites assez étendues, d'accumuler les effets des radiations à étudier en augmentant les durées de pose.

⁽¹⁾ PFLÜGER, *Phys. Zeits.*, t. XVI, 1904, p. 215.

⁽²⁾ KREUSSLER, *Ann. der Phys.*, t. VI, 1901, p. 412.

b. REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES COMPARAISONS PHOTOMÉTRIQUES AU MOYEN DE LA PHOTOGRAPHIE. — Dans ce qui suit il s'agira toujours d'une radiation monochromatique.

Supposons que l'on ait réalisé sur une même plaque photographique deux plages correspondant à des intensités lumineuses un peu différentes et examinons les facteurs susceptibles d'influer sur le rapport des noircissements des deux plages, c'est-à-dire sur le contraste.

1^o Tout en conservant le même rapport des flux lumineux tombés sur les deux plages, *la valeur absolue de chacun de ces flux importe*; si ce flux est beaucoup trop grand, même si l'on a soin de développer très peu, le contraste sera faible; de même si l'exposition est trop courte le noircissement sera insuffisant et la sensibilité nulle. *Il existe donc un flux lumineux optimum*. Le fait est à rapprocher de ce qui se passe pour la photométrie par observation visuelle; la sensibilité est également maximum pour un éclat convenable des plages à comparer.

2^o Pour un rapport des flux lumineux donné, chacun de ces flux étant d'ailleurs au voisinage de la valeur optimum, la nature et la conduite du développement influent sur le contraste. Ici encore si le développement est peu poussé la sensibilité est mauvaise, le contraste augmente d'abord avec la durée du développement pour décroître ensuite lorsque apparaît le phénomène de voile. Les personnes habituées à la photographie savent également qu'une addition de bromure accroît les contrastes. Signalons enfin les faits suivants qui trouveront leur importance plus loin : pour une même durée de développement et le même révélateur, la température du bain importe et aussi son vieillissement, ce vieillissement ayant pour effet de faire apparaître une quantité plus ou moins grande de bromure.

Les *conditions de développement* que la pratique a montré être les meilleures sont les suivantes : révélateur énergique mais pas trop violent, addition d'une petite quantité de bromure de potassium, durée de développement suffisante (5 à 10 minutes).

3° Lorsqu'il s'agit de larges plages de comparaison il peut être intéressant de renforcer les clichés, le *renforcement* augmentant les contrastes; dans l'ultraviolet, en raison de la faible intensité de la source, nous verrons qu'on est amené généralement à utiliser des plages d'assez petites dimensions; quelques essais m'ont montré qu'alors le renforcement augmentent notablement le grain de la plaque et, la ligne de séparation devenant de ce fait moins fine, on ne gagnait rien au point de vue de la sensibilité.

Il résulte des considérations qui précèdent que *la sensibilité maximum sera obtenue*, dans les conditions de développement que nous venons d'indiquer, lorsque le *noircissement final de chacune des plages à comparer aura une valeur optimum*. Ce noircissement convenable est d'ailleurs beaucoup moins intense que celui que l'on cherche à réaliser dans les noirs d'un cliché photographique normal.

Des expériences, faites il est vrai avec des radiations complexes, ont montré que l'appréciation de l'égalité de deux intensités lumineuses dans ces conditions optima se faisait dans le spectre visible par la photographie avec une *erreur relative* voisine de celle que l'on a dans l'observation visuelle, *c'est-à-dire* $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{200}$ ⁽¹⁾.

Dans l'ultraviolet on n'a pas de mesures et l'on sait que les radiations ultraviolettes n'ont pas sur la plaque une action en tous points identique à celle des radiations visibles en raison de leur très rapide absorption par la

⁽¹⁾ Cela suppose une ligne de séparation des deux plages photographiques aussi fine que possible.

couche de gélatine, mais j'ai pu me convaincre par des mesures systématiques rapides ⁽¹⁾ que dans l'ultraviolet ordinaire la sensibilité reste de même ordre.

Nous allons faire maintenant quelques remarques d'un ordre un peu différent concernant la relation entre le noircissement et certains facteurs.

Si l'on admet successivement, sur deux plages d'une même plaque photographique, deux flux lumineux tels que l'un d'eux correspond à une intensité lumineuse grande I_1 et à un temps de pose faible t_1 , l'autre à une faible intensité lumineuse I_2 et à un temps plus long t_2 de façon que les deux flux $I_1 t_1$ et $I_2 t_2$ aient même valeur, l'expérience montre que les noircissements ne sont pas les mêmes.

On a cherché à représenter la « fonction photographique » par une relation entre le noircissement N , l'intensité lumineuse I et le temps de pose t . Schwarzschild a donné pour le spectre visible la relation

$$N = \log(KIt^n),$$

n étant un coefficient constant tout le long du spectre visible, variable d'une marque de plaque à l'autre.

On trouvera dans un travail de V. Henri et R. Wurmser ⁽²⁾ un exposé des différents modes d'application de cette formule (méthodes par variation du temps de pose). La méthode proposée par les auteurs est certainement très commode, elle nécessite un montage optique très simple et un matériel peu coûteux, mais, comme les autres, elle est sujette à un certain nombre d'erreurs systématiques sur lesquelles j'ai déjà eu l'occasion d'insister ⁽³⁾. Dans la

(1) Voir plus loin.

(2) V. HENRI et R. WURMSER, *Journal de Physique*, 5^e série, t. III, 1913, p. 306.

(3) G. RIBAUD, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 157, 1913, p. 1065.

relation donnée plus haut, l'exposant ne conserve une valeur fixe qu'à la « condition essentielle que le noircissement soit le noircissement normal »; ce coefficient doit changer lorsqu'on passe du spectre visible au spectre ultraviolet; enfin les conditions physiques du développement (température, composition et vieillissement du bain) peuvent influencer notablement.

En outre Bouasse ⁽¹⁾ a montré que, pour une durée de pose totale identique, il ne revient pas du tout au même d'utiliser une pose unique ou une succession de poses de courte durée, « la loi de répartition du temps de pose importe ». Cette remarque exclut la possibilité de l'emploi du *secteur tournant* pour des mesures photométriques par photographie.

C. PRINCIPE D'UNE MÉTHODE PRÉCISE DE PHOTOMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE. — De tout ce qui précède il résulte que, si l'on veut comparer deux faisceaux lumineux par photographie, on devra s'arranger pour réaliser sur une même plaque *deux plages de même noircissement, obtenues avec des temps de pose identiques*.

Pour arriver à ce résultat l'intensité de l'un des faisceaux sera réduite dans un rapport connu par un moyen autre que le *secteur tournant* (emploi de diaphragmes ou de nicols).

Une telle méthode ne suppose rien sur la loi d'action photographique, elle est rigoureuse quels que soient le noircissement obtenu et les conditions physiques du développement ⁽²⁾.

⁽¹⁾ BOUASSE, *Cours de Physique*, t. IV, p. 198 (Delagrave, éditeur) et *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. VIII, 1894.

⁽²⁾ Dans un intéressant travail, fait malheureusement en lumière blanche, Brush a montré (*Phys. Review*, t. XXXI, 1910, p. 241) qu'une fois l'exposition d'une plaque aux rayons excitateurs terminée, il y avait une « continuation » de l'action photographique

d. DISCUSSION DE LA PRÉCISION DANS LA MESURE PHOTOGRAPHIQUE D'UN COEFFICIENT D'ABSORPTION. — Désignons par J_0 l'intensité de la lumière qui pénètre dans le milieu absorbant, par J l'intensité de la lumière émergente, on a entre J_0 et J la relation

$$J = J_0 e^{-Kx},$$

K désignant le coefficient d'absorption cherché et x l'épaisseur absorbante traversée.

Le coefficient K se calculera alors au moyen de l'expression

$$K = \frac{1}{x} \text{Log} \frac{J_0}{J}.$$

La façon d'effectuer la mesure d'un coefficient d'absorption sera la suivante : la première plage de comparaison sera obtenue en interposant le milieu absorbant, la seconde en réduisant J_0 dans un rapport connu r au moyen d'un *dispositif de réduction*. Lorsqu'on aura réalisé l'égalité des deux plages, le coefficient de réduction utilisé r mesurerà $\frac{J}{J_0}$.

L'erreur relative sur K s'écrit alors

$$\frac{dK}{K} = \frac{dx}{x} + \frac{1}{\text{Log} \frac{J_0}{J}} \frac{d\left(\frac{J_0}{J}\right)}{\left(\frac{J_0}{J}\right)}.$$

Nous reviendrons plus loin sur le terme $\frac{dx}{x}$; pour l'instant, ne considérons que le second terme.

Dans ce second terme figure l'erreur relative sur $\frac{J_0}{J}$;

dont la durée est de 15 à 20 minutes, l'accroissement de noircissement qui en résulte peut atteindre 10 pour 100 du noircissement total. Dans les comparaisons photométriques où les deux plages ne seront pas exposées simultanément, il faudra attendre une demi-heure avant d'effectuer le développement.

dans cette erreur relative intervient d'une part le fait que l'appréciation de l'égalité des deux plages comporte une certaine erreur. Nous avons vu plus haut que l'erreur relative ainsi commise était voisine de $\frac{1}{100}$. Nous admettrons $\frac{dJ}{J} = \frac{1}{100}$ ⁽¹⁾; d'autre part il intervient aussi le fait que le dispositif de réduction fournit la valeur du coefficient de réduction r utilisé avec une certaine incertitude. Nous désignerons par $\frac{dr}{r}$ l'erreur relative qui en résulte.

Précisons sur un exemple l'origine de cette dernière cause d'erreur; supposons par exemple que la méthode de réduction utilisée soit la méthode de diaphragmation. Soit $\frac{1}{100}$ la valeur du coefficient de réduction employé. La première plage correspondra à une largeur du diaphragme de 5^{cm}, la deuxième à une largeur 0^{mm},5; ces mesures de largeur se feront au moyen d'une vis micrométrique et elles comporteront une erreur absolue que l'on rendra bien difficilement inférieure à $\frac{1}{100}$ de millimètre. L'erreur relative $\frac{dr}{r}$ qui en résulte est alors

$$\frac{1}{5000} + \frac{1}{50}, \quad \text{soit} \quad \frac{1}{50} \text{ environ.}$$

Si à cette erreur on ajoute $\frac{1}{100}$ provenant de l'incertitude sur l'appréciation de l'égalité de noircissement des deux plages, il vient

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{\text{Log } 100} \left[\frac{1}{100} + \frac{1}{50} \right] \quad \text{ou, approximativement,} \quad \frac{1}{150}.$$

A première vue il semblerait que l'on ait intérêt à augmenter beaucoup l'épaisseur de la couche absorbante de

(1) Il y a lieu aussi de tenir compte de ce que les deux plages n'ont pas été impressionnées rigoureusement pendant le même temps. Nous laissons de côté pour le moment l'erreur qui peut en résulter.

façon à accroître la valeur du terme $\text{Log} \frac{J_0}{J}$ qui figure au dénominateur de $\frac{dK}{K}$. En réalité, l'accroissement de l'épaisseur fait que l'intensité J devient faible et les poses photographiques peuvent, surtout en spectrophotométrie, se trouver augmentées dans des limites incompatibles avec une rapidité convenable des mesures; mais la principale raison provient de ce que, étant donnée l'imperfection dans la mesure du coefficient de réduction, en même temps qu'on augmente $\frac{J_0}{J}$ on accroît l'erreur relative $\frac{dr}{r}$.

A titre de comparaison, reprenons l'exemple de tout à l'heure et supposons que les coefficients de réduction utilisés, au lieu d'être $\frac{1}{100}$, soient successivement $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{1000}$.

$$\text{Pour } \frac{J}{J_0} = \frac{1}{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{dK}{K} &= \frac{1}{\text{Log } 10} \left[\frac{1}{100} + \frac{1}{500} \right] \\ &= \frac{1}{2.3} \times \frac{6}{500} \quad \text{ou, approximativement,} \quad \frac{1}{200}. \end{aligned}$$

Pour $\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1000}$, le terme r se trouverait mesuré avec une grande erreur relative $\frac{dr}{r} = \frac{1}{5}$ et la sensibilité s'en trouve beaucoup diminuée (1) :

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{7} \left[\frac{1}{100} + \frac{1}{5} \right], \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{1}{35} \text{ environ.}$$

En résumé nous voyons qu'avec un mode de réduction donné, la sensibilité dans la mesure d'un coefficient d'absorption sera maximum pour une valeur convenable de

(1) Pour des largeurs aussi faibles que celles que l'on serait amené à utiliser, les phénomènes de diffraction interviendraient d'ailleurs de façon gênante : d'une part, parce que la quantité de lumière admise sur la plaque ne serait plus proportionnelle à la section du diaphragme, et de plus parce qu'une radiation monochromatique occuperait dans le plan du spectre une largeur notable.

l'épaisseur absorbante. Cette sensibilité varie il est vrai lentement au voisinage du maximum et l'on pourra, avec la méthode de diaphragmation admise plus haut, utiliser indifféremment les coefficients de réduction de $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{100}$, c'est-à-dire des épaisseurs variant du simple au double.

Ce fait a son importance pour les mesures spectrophotométriques dans lesquelles le coefficient d'absorption varie beaucoup; il faudra utiliser plusieurs cuves d'épaisseurs différentes suivant la région du spectre où l'on se trouve; en général deux épaisseurs suffiront.

Toute la discussion qui précède suppose que l'on veuille effectuer des mesures en valeur absolue. Il est des cas où les conditions sont assez différentes. Si l'on se propose, par exemple, de constater uniquement une variation du coefficient d'absorption d'un corps sous certaines influences, on réalisera deux plaques photographiques, l'une correspondant au milieu non modifié, l'autre au milieu modifié. L'erreur relative sur la mesure du coefficient de réduction s'élimine et il reste

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{100 \text{ Log } \frac{J_0}{J}}.$$

Il y aura intérêt à accroître le plus possible l'épaisseur de la couche absorbante et à utiliser une source aussi intense que possible.

e. ÉTUDE COMPARÉE DES DIVERS SYSTÈMES DE RÉDUCTION APPLICABLES A DES MESURES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES ET PRÉCAUTIONS A PRENDRE DANS LEUR EMPLOI.

— *Méthode de réduction par diaphragmes* ⁽¹⁾. — Le prin-

(¹) Cette méthode a été utilisée par Fabry et Buisson dans un travail récent (Ch. FABRY et H. BUISSON, *Journ. de Phys.*, 5^e série, t. III, 1913, p. 196).

cipe de cette méthode est le suivant : on forme une image de la source sur la fente de l'appareil spectroscopique, le faisceau traverse ensuite le dispositif spectral (prisme ou réseau), puis vient former finalement un spectre. Pour modifier l'intensité de ce spectre on placera n'importe où sur le trajet du faisceau un diaphragme dont on fera varier l'ouverture ⁽¹⁾. On devra faire en sorte qu'aucune partie du montage autre que le diaphragme utilisé n'intercepte de rayons et que l'éclairement soit bien uniforme dans le plan du diaphragme.

Dans le cas où le spectrographe n'a pas d'astigmatisme, le spectre est une image étalée de la fente et, pour un intervalle spectral donné, l'intensité lumineuse est proportionnelle à la section du diaphragme employé,

Si le spectrographe possède un astigmatisme prononcé (spectrographe Féry) le spectre est constitué par la focale parallèle à la fente et la diaphragmation devra se faire de façon à ne modifier que la longueur des côtés du diaphragme perpendiculaires à la fente. L'intensité lumineuse admise dans le spectre sera alors proportionnelle à la largeur variable de ce diaphragme.

Lorsqu'il s'agit de l'ultraviolet, il peut s'introduire une cause d'erreur que l'on ne rencontre pas dans le spectre visible : lorsqu'on diaphragme le faisceau, les épaisseurs des milieux traversés (lentilles, prismes) se modifient ; si les milieux ont une absorption notable pour les radiations utilisées ⁽²⁾ il en résultera une erreur.

(1) Dans certains spectrophotomètres utilisés pour le spectre visible, la réduction de l'intensité se fait en modifiant la largeur de la fente du spectroscope. Une telle façon d'opérer modifie la pureté du spectre, la graduation de la fente se fait avec trop peu de précision ; l'usage a d'ailleurs montré qu'une telle façon d'opérer pouvait introduire de grosses erreurs dans les mesures (NICHOLS et MERRIT, *Phys. Rev.*, t. XXXI, 1910, p. 500).

(2) Pour le quartz, généralement utilisé, cette absorption ne

Il sera préférable d'utiliser une diaphragmation symétrique, c'est-à-dire de déplacer de quantités égales deux volets constituant les deux côtés opposés du diaphragme. Cette façon de faire présente l'avantage d'éliminer le défaut de parallélisme des deux autres côtés et en même temps l'absorption par le prisme.

Le diaphragme pourra être placé n'importe où sur le trajet du faisceau; toutefois, comme la mesure de sa largeur comporte une erreur absolue donnée, il y aura intérêt à la prendre aussi large que possible. La méthode par diaphragmation présente, comme on le voit, l'avantage de nécessiter un matériel peu coûteux; elle peut servir dans toute l'étendue du spectre. Si l'on admet pour largeur maximum du diaphragme la valeur 5^{cm} , une discussion faite plus haut (p. 36) nous a montré qu'elle pouvait donner la valeur d'un coefficient d'absorption avec une erreur relative de $\frac{1}{200}$. A la vérité, nous avons admis dans notre calcul que la largeur du diaphragme pouvait être connue à $\frac{1}{100}$ de millimètre; on se persuade facilement lorsqu'on cherche à faire des mesures par cette méthode, qu'il y a une très grande difficulté à repérer le zéro, c'est-à-dire le moment où les deux bords du volet sont en contact, l'incertitude atteint plusieurs $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Le coefficient de réduction à utiliser pourra varier de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{30}$, les diaphragmes utilisés ayant une largeur au moins égale à 2^{mm} , les phénomènes de diffraction n'interviendront pas, l'erreur relative sur le coefficient d'absorption, dans le cas le plus favorable, sera difficilement rendue inférieure à $\frac{1}{100}$.

devient appréciable qu'à partir de $\lambda = 2200^{\text{m}}\mu$. Pour cette longueur d'onde, une lame de 1^{cm} laisse passer les $\frac{9.6}{100}$ de la lumière incidente. Cette cause d'erreur serait beaucoup plus importante si l'on se proposait de faire des mesures dans le début de l'ultra-violet avec un appareil en verre.

Méthode de réduction par des nicols. — On peut réduire l'intensité d'un faisceau lumineux en plaçant sur son trajet deux nicols orientés convenablement. Le montage sera par exemple le suivant : Au moyen de deux lentilles convergentes on fera former sur la fente du spectrographe une image de la source, entre ces deux lentilles le faisceau sera parallèle, et c'est à cet endroit qu'on disposera les nicols.

Comme à la sortie du deuxième nicol (analyseur) se trouvent des appareils ayant au point de vue de la polarisation des directions privilégiées (prisme du spectrographe, par exemple), il est de toute nécessité pour faire varier l'intensité de laisser cet analyseur fixe et de *tourner le polariseur*. De plus, il est indispensable que l'image de la source reste fixe sur la fente du spectrographe; le *polariseur devra être à champ normal*, et ses faces extrêmes bien parallèles.

Dans un tel montage il faut en outre que le faisceau, à l'entrée dans le polariseur, ne présente aucune trace de polarisation; dans le cas contraire, on tournera aisément la difficulté en utilisant trois nicols; le premier et le troisième seront fixes et leurs plans de polarisation parallèles; le second sera mobile et à champ normal. Nous verrons d'ailleurs que cette méthode permet de réaliser de grandes valeurs des coefficients de réduction avec une erreur relative faible.

Discutons la précision obtenue dans la méthode de réduction par les nicols.

En pratique, si l'on utilise deux nicols, on déterminera l'azimut d'extinction du nicol mobile; si l'on tourne ensuite ce nicol d'un angle α , l'intensité qui passe sera donnée par $J = J_0 \sin^2 \alpha$. La précision sera limitée d'une part par l'incertitude sur la position de l'azimut d'extinction et de plus par l'erreur commise dans la lecture des angles. Nous admettrons que le cercle gradué utilisé permet de

lire la minute. La position de l'azimut d'extinction se fera avec une source aussi intense que possible et comporte une erreur ne dépassant pas la minute ⁽¹⁾, l'angle d'ouverture du faisceau étant faible. Nous admettrons, comme erreur absolue dans la mesure d'un angle α , la valeur $\varepsilon = 2'$.

Pour des coefficients de réduction, r de l'ordre du $\frac{1}{100}$, on aura approximativement

$$\alpha^2 = \frac{1}{100}, \quad \alpha = \frac{1}{10} \text{ radian} = 360'$$

et

$$\frac{dr}{r} = \frac{2\varepsilon}{\alpha} = \frac{1}{100}.$$

L'erreur relative sur le coefficient d'absorption K devient

$$\frac{dK}{K} = 4,6 \left[\frac{1}{100} + \frac{1}{100} \right] = \frac{1}{230}.$$

Pour un coefficient de réduction de l'ordre du $\frac{1}{1000}$:

$$\alpha^2 = \frac{1}{1000}, \quad \alpha = \frac{1}{100} \text{ radian} = 120';$$

$$\frac{dr}{r} = \frac{1}{30}, \quad \frac{dK}{K} = \frac{1}{7} \left[\frac{1}{100} + \frac{1}{30} \right] = \frac{1}{150}.$$

Pour un coefficient de réduction de $\frac{1}{25}$, l'erreur relative sur K a encore une valeur du même ordre.

En résumé, pour des coefficients de réduction compris entre $\frac{1}{25}$ et $\frac{1}{1000}$, la sensibilité fournie par la méthode des

(¹) Si la matière qui constitue les appareils de polarisation n'est pas très limpide ou si le collage est mal fait, on n'arrive pas à éteindre complètement le faisceau lumineux et la lumière qui subsiste pour l'azimut d'extinction peut correspondre dans de mauvais nicols à des rotations de plusieurs minutes. La même cause d'erreur interviendra si l'on est amené à placer entre les deux nicols des appareils en verre présentant une trempe appréciable. Si ces causes de complication n'existent pas, l'azimut d'extinction pourra être connu à quelques secondes près.

nicols reste pratiquement constante, l'erreur relative commise sur le coefficient d'absorption est voisine de $\frac{1}{200}$.

Si l'on utilise trois nicols, placés successivement sur le trajet du rayon lumineux, le réglage sera le suivant : les deux nicols extrêmes sont d'abord réglés à l'extinction puis on tourne l'un d'eux de 90° ; le nicol du milieu mis en place, on l'oriente à l'extinction des deux premiers. Pour une rotation de α à partir de cette position d'extinction, l'intensité lumineuse émergente est donnée par

$$J = J_0 \sin^4 \alpha.$$

Chacun des réglages indiqués plus haut se fera encore avec une erreur $\varepsilon = \alpha'$, et un calcul facile montre que l'erreur relative qui en résulte pour le coefficient de réduction r est

$$\frac{dr}{r} = \frac{6\varepsilon}{\alpha}.$$

Une discussion complète montre que l'emploi de trois nicols pour la réduction fournit une sensibilité constante (erreur relative de $\frac{1}{250}$) pour des coefficients de réduction variant dans de très larges limites ($\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{10000}$), la sensibilité est un peu plus grande qu'avec deux nicols.

En résumé, la méthode de réduction par des nicols convient très bien pour des mesures photométriques; elle donne une précision plus grande que la méthode de diaphragmation et ne présente pas comme elle une cause d'erreur tenant à ce que l'épaisseur des milieux traversés change.

En revanche son emploi nécessite un outillage spécial, les polariseurs que l'on est amené à utiliser n'étant pas les mêmes que ceux qui servent ordinairement dans le spectre visible. Dans l'ultraviolet extrême le spath possède une absorption qui peut devenir gênante. Pour $\lambda = 2300\mu$, une épaisseur de spath de 4 cm ne laisse

déjà plus passer que $\frac{1}{400}$ de la lumière incidente ⁽¹⁾, le baume de Canada a lui aussi une absorption qui proscrit son emploi pour toutes les longueurs d'onde inférieures à 310μ ; les appareils de polarisation devront être collés à la glycérine (Cornu) ou non collés (prismes de Foucault) ⁽²⁾. Une lame de spath ou un prisme de Rochon pourront être utilisés à la condition d'éliminer l'un des rayons.

En résumé, jusqu'à 320μ les appareils de polarisation ordinaires peuvent servir; jusqu'à 240μ , les appareils en spath pourront encore être utilisés à condition d'être collés à la glycérine; on utilisera de préférence des appareils à champ normal ⁽³⁾ (prismes de Glazebrook, Lippich, lame de spath normale au faisceau), au delà de 240μ , on devra avoir recours à des polariseurs en quartz (Rochon collé à la glycérine).

f. RÉALISATION DES PLACES DE COMPARAISON. — Le problème qui se pose ici est analogue, mais non identique, à celui que l'on rencontre dans des mesures faites avec l'aide de l'œil; les deux places de comparaison peuvent en effet ne pas être réalisées simultanément sur la plaque photographique.

Examinons d'abord le cas analogue à celui qui se présente pour les mesures visuelles; il y aura avantage à utiliser un montage ne nécessitant qu'une source de lumière, on éliminera ainsi le défaut de constance de cette source. Le déplacement de l'une des moitiés 1 du faisceau lumineux pourra se faire grâce à un ensemble de prismes à réflexion totale B_1, B_2, B_3, B_4 (*fig. 1*) ⁽⁴⁾. Ces prismes

⁽¹⁾ PFLUGER, *Phys. Zeits.*, t. XVI, 1904, p. 215.

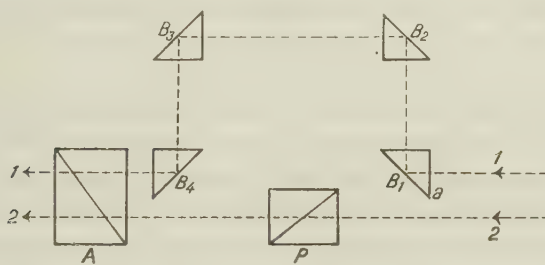
⁽²⁾ A partir de 300μ un Foucault ne laisse passer le faisceau qu'à la condition de l'incliner notablement.

⁽³⁾ Nous avons vu d'ailleurs que le polariseur mobile devait remplir cette condition.

⁽⁴⁾ Des miroirs argentés ne conviendraient pas à cause de leur transparence pour certaines radiations.

seront en quartz d'axe optique parallèle à leurs arêtes (ici perpendiculaire au plan de figure), l'analyseur A sera placé après ces prismes et de préférence orienté de façon à ne laisser passer que l'une des vibrations ordinaire ou

Fig. 1.



extraordinaire; la réduction du faisceau 2 se fera par rotation du polariseur P. Le prisme B_4 aura une arête fine a , l'image finale de cette arête servira de ligne de séparation des plages de comparaison.

Dans un tel montage, les deux faisceaux 1 et 2 n'ont pas même absorption, mais on sait qu'on peut tourner la difficulté en faisant deux mesures avec des cuves d'épaisseurs différentes fermées par les mêmes lames. Une discussion faite précédemment nous a montré que, la sensibilité variant très lentement au voisinage du maximum, on pouvait choisir convenablement deux épaisseurs très différentes tout en conservant même précision aux mesures.

Si l'on dispose d'une source bien constante, les deux plages photographiques pourront être obtenues *successivement* et le dispositif de séparation des deux plages n'est plus nécessaire. On fera la photographie d'une première plage, le corps absorbant étant placé dans la cuve, la seconde plage sera faite après avoir tourné le polariseur d'un angle convenable, la cuve reste en place, le corps absor-

bant seul est enlevé ⁽¹⁾. La durée de pose des deux plages sera la même. Pour obtenir une ligne de séparation aussi fine que possible, on déplacera contre la plaque un volet ⁽²⁾ à bords bien rectilignes et parallèles. D'une opération à l'autre l'absorption produite par les différents appareils placés sur le trajet du faisceau reste la même, on n'a pas à en tenir compte. La méthode a, comme on le voit, l'avantage de ne nécessiter qu'une seule mesure.

g. SÉPARATION SPECTRALE ET SOURCES DE LUMIÈRE. — Jusqu'à maintenant nous avons supposé qu'il s'agissait d'une radiation monochromatique. Deux méthodes peuvent servir lorsqu'il s'agit de mesures spectrophotométriques. Nous supposerons que l'appareil spectral est placé après le dispositif de réduction (les conclusions resteraient les mêmes dans le cas contraire).

Dans tous les cas, on fera former une image de la source sur la fente du spectrographe.

a. Une première façon de faire consiste à *isoler une radiation monochromatique* au moyen d'une fente placée dans le plan du spectre, on placera le plan des plages de comparaison en arrière du spectre. C'est dans ce plan que l'on fera former l'image de la ligne de séparation des plages si l'on utilise deux faisceaux séparés. On y placera le volet mobile dans le cas où l'on utiliserait la méthode des poses successives.

L'égalité des plages sera réalisée par tâtonnements.

Dans la région d'une courbe d'absorption où le coeffi-

⁽¹⁾ S'il s'agit d'une solution, on la remplacera par le solvant pur.

⁽²⁾ Si l'on déplaçait la plaque, on amènerait le bord de la première plage à coïncider avec l'autre bord de la seconde. Le déplacement du volet présente l'avantage d'être précis, même si l'éclairement de la plage n'est pas rigoureusement uniforme; on arriverait d'ailleurs au même résultat en faisant tourner le volet de 180° autour de son arête rectiligne laissée fixe.

cient varie le plus vite, on s'aperçoit qu'une variation relative de ce coefficient égale à $\frac{1}{10}$ correspond à une variation de longueur d'onde égale à 2^{μ} . Si l'on veut que la connaissance du coefficient d'absorption se fasse avec une erreur relative inférieure à $\frac{1}{100}$ la longueur d'onde utilisée devra être définie à 2 U.A. près.

Il n'est peut-être pas inutile de montrer la difficulté que l'on rencontre lorsqu'on utilise les raies d'émission d'une source lumineuse discontinue. En général ces raies sont complexes et formées de plusieurs composantes; en outre, suivant le régime de la source et l'épaisseur de la vapeur qui émet, l'intensité relative des composantes change, le problème qui consiste à préciser la longueur d'onde du centre de gravité d'une telle raie devient très difficile. A titre d'indication, la raie complexe $\lambda = 366^{\mu}$ de l'arc au mercure est formée de quatre composantes :

$$3650,1; \quad 3654,8; \quad 3662,9; \quad 3663,3.$$

Il est tout à fait impossible, si l'on utilise cette raie, d'en préciser la longueur d'onde moyenne avec une erreur inférieure à 2 U.A.

La séparation des composantes de cette raie est d'ailleurs difficile avec les appareils dispersifs dont on dispose actuellement dans l'ultraviolet ⁽¹⁾.

Il arrive parfois que l'on utilise, non pas une radiation à peu près monochromatique (raie d'émission), mais une *portion d'un spectre continu*. Si cette portion occupe une largeur spectrale supérieure à 2^{μ} , l'erreur relative maximum que l'on peut commettre en admettant la longueur d'onde moyenne atteint $\frac{1}{100}$; avec une largeur

(1) Dans le spectrographe Féry la distance des deux composantes extrêmes de la raie 366 du mercure est d'environ $\frac{1}{3}$ de millimètre.

spectrale de 10^{μ} , elle peut atteindre $\frac{1}{15}$. Cette cause d'erreur n'affecte pas d'ailleurs de la même façon les différentes régions de la courbe d'absorption, elle augmente très vite si le coefficient de réduction utilisé croît ⁽¹⁾.

b. Une autre façon d'opérer, beaucoup plus simple en pratique, consiste à placer dans le plan du spectre soit l'image de la ligne de séparation des plages, soit le volet mobile; on obtient côte à côte deux spectres. On se fixe un coefficient de réduction et l'on détermine la longueur d'onde pour laquelle les deux spectres ont même noircissement. Cette dernière méthode est surtout avantageuse si la source a un spectre d'émission continu : chaque mesure fournit un point de la courbe d'absorption, pourvu toutefois que le noircissement soit convenable. On élimine l'inconvénient de la méthode précédente tenant à la largeur spectrale utilisée comme source. Si le spectre d'émission de la source est discontinu, les mesures ne se feront bien qu'à la condition d'élargir notablement la fente pour que la comparaison des noircissements ne porte pas sur des lignes fines, elle serait alors moins précise. On rencontre toutefois une légère cause d'erreur; si la source possède des raies d'émission voisines, ces raies donneront une plage unique et il y aura incertitude sur la valeur moyenne de la longueur d'onde à attribuer à cette plage.

Les sources continues que l'on peut utiliser jusqu'à 300^{μ} sont la lampe Nernst et le Soleil; l'arc à charbon permettra d'atteindre 250^{μ} . La source discontinue la

⁽¹⁾ Dans mes mesures sur la vapeur de brome, le coefficient d'extinction χ varie de 2.10^{-6} à 3.10^{-6} lorsqu'on passe de 380^{μ} à 390^{μ} . Pour un coefficient de réduction de $\frac{1}{100}$, l'erreur commise avec une largeur spectrale de 10^{μ} serait de $\frac{1}{25}$ et, pour un coefficient de réduction de $\frac{1}{1000}$, sa valeur serait de $\frac{1}{15}$.

plus commode est l'arc à mercure; le nombre de ses raies d'émission semble suffisant dans la plupart des cas et sa constance s'est montrée très bonne.

CHAPITRE II.

Procédé de mesure employé et détails de construction des appareils.

Les mesures que j'ai entreprises ne s'étendant pas dans l'ultraviolet au delà de $3200\text{\AA}$, j'ai pu utiliser comme source continue la lampe Nernst de 0,5 ampère remarquablement constante ⁽¹⁾. La méthode la plus commode est alors la méthode des poses successives qui ne nécessite qu'un montage simple.

Les plages de comparaison utilisées sont situées dans le plan du spectre, on les photographie successivement avec la même durée de pose ⁽²⁾; on réalise une ligne de séparation très fine en déplaçant devant le spectre un volet mù par une vis micrométrique.

La réduction est obtenue par deux nicols, le spectrographe qui a servi est un spectrographe Féry; les coefficients de réduction utilisés ont varié entre $\frac{1}{200}$ et $\frac{1}{50}$.

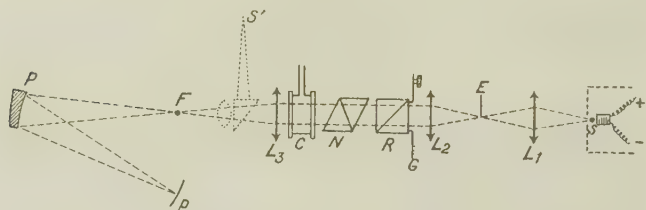
⁽¹⁾ Les recherches faites avec cette source dans l'infrarouge l'ont montré. On vérifie d'ailleurs facilement que, avec une bonne batterie d'accumulateurs, si l'on a soin d'attendre suffisamment longtemps (20 minutes) pour que la lampe ait atteint son régime de température, le courant ne varie pas de 1 milliampère pendant toute une journée de fonctionnement. Une telle variation d'intensité de courant n'introduirait d'ailleurs sur l'intensité lumineuse qu'une erreur relative ne dépassant pas $\frac{1}{500}$.

⁽²⁾ Au moyen d'un diaphragme convenable, on fait en sorte que la durée de chacune des poses soit suffisante pour être mesurée facilement avec la précision nécessaire.

a. DÉTAILS DE MONTAGE. — Le montage complet est représenté par la figure 2.

Comme l'image du fourneau de la lampe Nernst utilisée aurait pu être gênante, on forme au moyen d'une lentille en quartz ⁽¹⁾ L_1 une image de la lampe, un écran E ne laisse passer que la lumière provenant du filament S.

Fig. 2.



Une seconde lentille en quartz L_2 donne un faisceau parallèle qui traverse successivement un polariseur de Rochon ⁽²⁾ monté sur un cercle gradué G, puis un nicol fixe N et enfin la cuve de mesures C. Une troisième lentille L_3 donne une image du filament. En réalité, à cause de la présence du Rochon sur le trajet du faisceau on a deux images, on fait former l'image fixe sur la fente F du spectrographe, l'autre est arrêtée par la monture.

Réalisation d'une ligne fine de séparation des deux spectres à comparer. — Le châssis du spectrographe employé est prévu pour l'utilisation de pellicules semi-rigides auxquelles on fait prendre exactement la forme de la surface de mise au point. De telles pellicules conviennent mal pour les mesures que je me proposais; j'ai préféré utiliser des plaques (plaques Wratten). Dans ce

⁽¹⁾ L'axe cristallographique est parallèle à l'axe optique de la lentille.

⁽²⁾ Un polarisateur de Glazebrook ou de Lippich conviendrait mieux.

but j'ai fait construire un châssis très rigide avec lequel on peut explorer successivement toutes les parties du spectre; la plaque est disposée dans le châssis de façon que la mise au point soit bonne d'un bout à l'autre (la longueur de spectre utilisée sur une même plaque était de 5^{cm} environ).

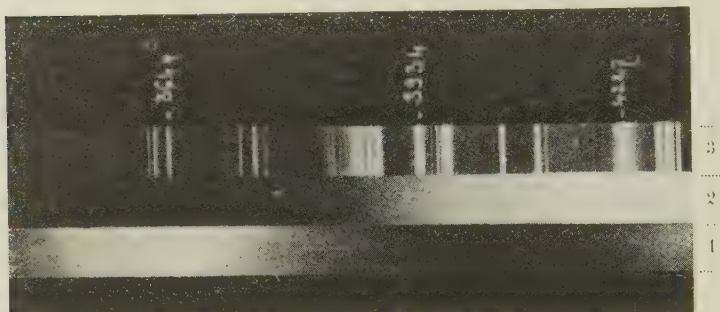
L'observation des plages devant se faire dans la suite avec un léger grossissement, il importe que la ligne de séparation de ces plages soit très fine. A cet effet, au moyen d'une vis micrométrique, on déplace devant la plaque et aussi près que possible un volet muni d'une ouverture rectangulaire à bords horizontaux bien rectilignes et parallèles. On réalise ce volet de la façon suivante : deux lames d'acier sont taillées en biseau, soigneusement dressées à la lime, on achève de rendre les bords bien rectilignes en les polissant sur une glace comme on le fait pour les fentes de spectroscopie; pour rendre leurs bords très rigoureusement parallèles, on place entre eux une lame de glace d'épaisseur convenable et l'on visse les lames d'acier sur une monture rigide tout en les maintenant appuyées le mieux possible contre les faces de la glace. On détermine ensuite par tâtonnements le déplacement à donner à la vis micrométrique pour amener l'un des bords à coïncider exactement avec l'ancien emplacement de l'autre. L'intervalle clair ou obscur laissé entre les plages n'atteint certainement pas $\frac{1}{50}$ millimètre.

Les longueurs d'onde sont repérées sur les clichés par un spectre de comparaison obtenu en formant une image d'une source auxiliaire au moyen d'une lentille et d'un prisme à réflexion totale que l'on amène au moment voulu devant la fente du spectrographe. Cette partie du montage est représentée en ponctué sur la figure.

Nous donnons ci-après (*fig. 3*) une reproduction agrandie d'un cliché photométrique : le spectre 1 est obtenu en interposant le milieu absorbant (vapeur de

brome), le spectre 2 sans absorption mais avec réduction de l'intensité de la source (coefficient de réduction $\frac{1}{100}$); le spectre 3 est le spectre de repérage (arc à flamme de calcium).

Fig. 3.



Plages et spectre de comparaison.
(Cliché direct agrandi 3 fois.)

b. PROCÉDÉ DE MESURES DES CLICHÉS ET PRÉCISION OBTENUE. — Pour un cliché donné la mesure consiste à déterminer la longueur d'onde pour laquelle les deux plages ont même noircissement. Cette détermination peut se faire par observation directe avec l'œil, mais il y a un très réel avantage à la ramener à une mesure photométrique ordinaire.

A cet effet j'ai utilisé pour l'observation un petit viseur à oculaire positif grossissant quatre fois; dans le plan de visée de l'oculaire on place une fenêtre de largeur convenable; le cliché à mesurer est fixé au chariot mobile d'une machine à diviser, de façon que la ligne de séparation des plages soit parallèle à la direction de déplacement. La fenêtre est disposée de façon à apercevoir à la fois dans le champ du viseur les deux plages à comparer et les raies du spectre de comparaison. On déplace alors le chariot de la machine à diviser jusqu'à obtenir l'égalité

d'éclairement pour les deux plages; on aura la longueur d'onde correspondante en pointant au milieu de la fenêtre deux raies de repérage connues et interpolant ensuite.

La détermination photométrique précédente se fait avec d'autant plus de précision que les coefficients de réduction utilisés sont plus élevés, le contraste entre les plages augmentant alors très vite à partir de la position d'égalité.

De la valeur de l'incertitude sur les pointés (4 U.A.) et de la discussion faite dans le Chapitre précédent, on déduit facilement que l'erreur relative sur la mesure d'un coefficient d'absorption est, au voisinage du maximum d'une courbe d'absorption, sûrement inférieure au $\frac{1}{150}$; dans la région où l'absorption varie le plus vite, la dispersion un peu faible du spectrographe ne permet pas une erreur relative beaucoup inférieure à $\frac{1}{50}$.

CHAPITRE III.

Technique opératoire pour la construction et le remplissage des cuves servant aux mesures.

Comme au début de mes recherches j'ai rencontré des difficultés assez grandes tenant à la nature même des vapeurs de brome utilisées, je crois bon de donner des détails un peu complets sur la technique que j'ai été amené à employer pour la réalisation et le remplissage des appareils ayant servi dans les mesures.

Si l'on veut opérer en l'absence de gaz étranger, il est nécessaire de vider d'abord la cuve de mesure et d'y laisser rentrer ensuite la vapeur de brome à une pression connue; dans une première série d'essais je me suis rendu compte que cette façon de faire ne permettait pas une grande précision. Dans des mesures de durée un peu grande, le brome attaque très rapidement la graisse des

robinets ⁽¹⁾; il est impossible d'éviter des rentrées d'air qui viennent fausser les résultats. D'autre part les mesures de pressions sont peu précises, le brome attaquant le mercure du manomètre même si l'on prend la précaution de recouvrir ce mercure d'une couche d'acide sulfurique.

a. RÉALISATION D'UNE TENSION DE VAPEUR FIXE ET BIEN CONNUE. — Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est le suivant :

La cuve à faces parallèles traversée par le faisceau lumineux est reliée à un petit ballon contenant du brome liquide en excès. L'appareil est tout en verre, sans robinets. Par une méthode que nous indiquerons plus loin, on peut s'arranger pour éliminer tout l'air qu'il renferme. Le principe de la paroi froide permet alors de réaliser dans la cuve une pression très constante et connue, il suffit pour cela de plonger le liquide dans un bain à température convenable ⁽²⁾, la pression du brome dans tout l'appareil sera la tension de vapeur correspondant à cette température.

Je donne ci-dessous les valeurs de ces tensions de vapeur pour différentes températures, déduites des mesures de divers auteurs :

Température.	Tension.	Température.	Tension.
^o	^{mm}	^o	^{mm}
25.....	215	— 5.....	49
20.....	173	— 10.....	35
15.....	138	— 15.....	24
10.....	110	— 20.....	15
5.....	86	— 25.....	8
0.....	66		

⁽¹⁾ On peut utiliser également l'acide phosphorique sirupeux pour le graissage, les résultats sont meilleurs mais pas complètement satisfaisants en raison de l'absorption de l'humidité de l'air.

⁽²⁾ Cette température doit naturellement être inférieure à la température ambiante, on la maintient facilement constante en utilisant un liquide placé dans un vase Dewar. La température de la cuve de mesure est celle de la salle.

b. CONSTRUCTION DES CUVES EMPLOYÉES (CUVES EN QUARTZ FONDU). — Pour les mesures à la température ordinaire les cuves utilisées étaient formées d'un tube de longueur convenable rodé soigneusement à ses deux extrémités, muni d'un tube soudé latéralement. On fermait cette cuve par deux glaces ou deux galets en quartz fondu dont on a mesuré au préalable l'épaisseur au palmer. Ces glaces sont collées aux extrémités rodées du tube au moyen de cire d'abeille ⁽¹⁾. On mesure ensuite au palmer l'épaisseur de la cuve terminée, d'où l'on déduit facilement l'épaisseur de la couche absorbante. Cette épaisseur se mesure ainsi très aisément avec une erreur de $\frac{1}{20}$ de millimètre; comme les cuves que j'ai utilisées avaient au minimum 2^{cm}, les erreurs relatives sont dans tous les cas négligeables.

Pour les mesures à haute température j'ai employé des appareils faits entièrement en quartz fondu. Les différents auteurs qui ont fait des mesures aux températures élevées ont utilisé des cuves en quartz fondu collées; de telles cuves ne tiennent pas le vide ⁽²⁾. J'ai réussi à réaliser des cuves complètement soudées et terminées par des faces planes travaillées optiquement. Comme de telles cuves peuvent rendre de grands services même dans des mesures à la température ordinaire lorsqu'on utilise des corps pouvant attaquer les collages, je décrirai dans le détail la façon d'opérer pour les réaliser.

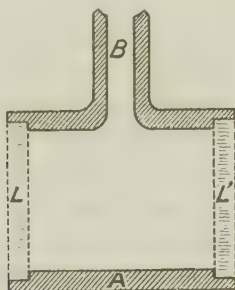
On se procure facilement dans le commerce des lames de quartz fondu sans bulles, à faces bien planes et paral-

(1) La plupart des matières utilisées habituellement pour ces collages sont rapidement attaquées, la cire d'abeilles convient parfaitement. Si l'on a soin, lorsqu'on n'effectue pas de mesures, de maintenir le liquide dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, une telle cuve peut servir pendant plus de 15 jours.

(2) H. SCHMIDT, *Ann. der Phys.*, t. XLII, 1913, p. 415.

lèles; une épaisseur de 2^{mm} suffit ⁽¹⁾; on fait ensuite préparer un tube en quartz fondu A de diamètre extérieur convenable (3^{cm}) et d'épaisseur suffisante (2^{mm}) sur lequel on a soudé latéralement un tube B en quartz de faible diamètre. Le gros tube A est scié à la longueur

Fig. 4.



voulue, on rode les lames de quartz L, L' aux extrémités de ce tube de façon qu'elles entrent entièrement et à frottement dur, les parois du tube A conservent après ce rodage la moitié de leur épaisseur (*fig. 4*).

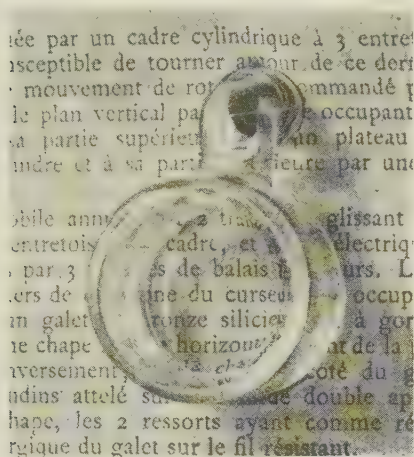
Il ne faut pas oublier, avant de faire l'opération qui suit, de mesurer exactement l'épaisseur des lames L et L' utilisées. Ces lames sont placées dans leurs rodages aussi parallèlement que possible, et au moyen d'un trait de chalumeau fait sur tout le pourtour un ouvrier habile dans le travail de quartz soude facilement les lames au tube sans qu'il en résulte la moindre déformation des faces à plus de 2^{mm} du tube A et avec un parallélisme des plaques largement suffisant ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Le prix en 1914 n'en était pas très élevé : 8^{fr} pour une lame de 3^{cm} de diamètre.

⁽²⁾ Je remercie bien vivement M. E. Leblanc, qui a bien voulu se charger de faire effectuer aux usines Cooper-Hewitt à Suresnes les diverses opérations de soudure du quartz. La maison Pellin a fait avec le plus grand soin les rodages dont j'ai eu besoin.

La figure 5 montre une photographie de l'une de ces cuves, les images à travers ses faces sont très bonnes jusque sur les bords.

Fig. 5.



Cette soudure de lames bien planes peut rendre des services dans d'autres cas, par exemple dans la construction d'arcs à mercure en quartz destinés à la photométrie ou à la polarimétrie. Nous avons fait construire un tel arc qui donne des plages d'éclat très uniforme.

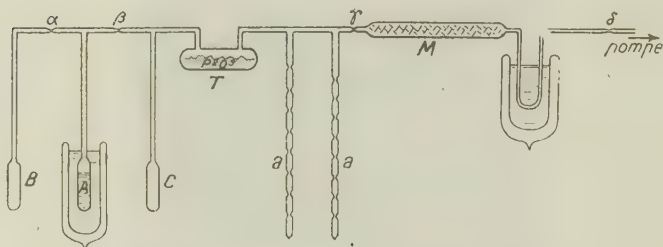
c. REMPLISSAGE DES APPAREILS DE MESURE. —

Lorsqu'on désire faire un très grand nombre de mesures, la meilleure façon de procéder consiste à remplir d'abord de brome liquide pur de petites ampoules vides d'air; si l'on veut ensuite introduire du brome liquide dans un appareil en y faisant un très bon vide et sans risquer d'attaquer le mercure de la trompe à vide, il suffira d'introduire dans l'appareil une ampoule à brome, d'y faire un très bon vide, on cassera ensuite l'ampoule

lorsque le vide aura été achevé et l'appareil isolé de la trompe.

Le dispositif servant au remplissage des ampoules est représenté par la figure 6; l'appareil est totalement

Fig. 6.



en verre. Le brome liquide est placé initialement dans un récipient A (¹), on le solidifie en le plongeant dans un mélange de neige carbonique et d'acétone et l'on fait le vide dans tout l'appareil avec une bonne pompe. Le mercure de cette pompe est protégé par une longue colonne M de fil de cuivre fin amalgamé suivie d'un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant. Lorsque le vide est réalisé dans tout l'appareil, on ferme successivement les étranglements δ et γ . Comme le brome pur du commerce est livré dans des flacons dont le bouchage à l'émeri a été graissé, il est bon de faire subir au brome de A une distillation vers B de façon à éliminer les matières les plus volatiles. A cet effet, on transporte le réfrigérant de A en B et l'on réchauffe progressivement A de façon à faire distiller un peu de brome vers B. On ferme

(¹) Il est bon, avant de souder le récipient A sur l'ensemble de l'appareil, de faire bouillir le brome qu'il contient en réalisant un léger vide par une trompe à eau; on fait ainsi dégager l'air que le liquide contenait en dissolution.

l'étranglement α . On peut faire subir une seconde distillation vers C et l'on ferme β . Il ne reste plus alors qu'à faire distiller lentement le brome de C vers les ampoules α . On arrête l'eau au moyen d'un tube T à P² O⁵, intercalé sur le passage des vapeurs. Lorsqu'une ampoule inférieure est suffisamment remplie, on la sépare de la suivante par un trait de chalumeau; on a soin de ménager une pointe très fine qui se cassera facilement dans l'appareil où l'on introduira ultérieurement l'ampoule.

CHAPITRE IV.

Résultats

des mesures sur la région d'absorption continue.

α . VAPEUR DE BROME EN L'ABSENCE DE GAZ ÉTRANGER.

— Dans ces mesures j'ai utilisé une cuve à faces de quartz collées, décrite dans le Chapitre précédent, vidée et reliée à un récipient contenant du brome liquide; pour faire une mesure, on plonge ce liquide dans un bain à température convenable et l'on fait la photographie de la première plage, l'intensité de la source ayant sa valeur maximum; la cuve restant en place, on plonge ensuite le liquide dans un mélange de neige carbonique et d'acétone ⁽¹⁾, et en tournant le polariseur on réduit l'intensité de la source dans un rapport donné, on photographie la seconde plage, avec la même durée de pose que la première, puis le spectre de comparaison ⁽²⁾.

⁽¹⁾ La pression résiduelle de brome, de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de millimètre, est tout à fait négligeable.

⁽²⁾ D'après la remarque signalée plus haut (p. 34) il faut attendre une demi-heure avant d'effectuer le développement.

Si $\frac{J}{J_0}$ est le rapport de réduction utilisé, l'indice d'absorption (1) sera donné par

$$\chi = \frac{\lambda}{4\pi L_0, 434} \log \frac{J_0}{J}.$$

1° *Proportionnalité du coefficient d'absorption à la pression.* — Les recherches faites dans l'infrarouge ont montré, comme nous l'avons vu dans la bibliographie du début, que la loi de Beer n'était pas valable pour les gaz, mais nous avons signalé à ce propos que les expériences n'étaient pas concluantes (loi des épaisseurs non valables).

J'ai recherché si pour la vapeur de brome la loi de Beer se trouvait vérifiée, c'est-à-dire si l'absorption ne dépend que du nombre de molécules absorbantes.

Remarquons tout de suite que, si l'on veut faire cette vérification sous des limites de pression assez étendues, il faut utiliser des cuves de longueurs différentes; avec une même cuve la sensibilité des mesures n'est bonne que si la pression reste au voisinage d'une valeur convenable. J'ai toutefois vérifié que dans une même cuve, en faisant varier la pression du simple au double, le coefficient d'absorption est bien proportionnel à la pression.

Pour des limites de pression plus étendues, j'ai opéré de la façon suivante : je détermine successivement pour les deux cuves la longueur d'onde correspondant à un même coefficient de réduction en réglant les pressions de façon que pour les deux cuves le produit de la pression par la longueur fût le même; si la loi de Beer est valable, les longueurs d'onde observées pour les deux cuves seront les mêmes.

Dans mes expériences les pressions de vapeur ont

(1) On se rend facilement compte que dans tous les cas que nous envisagerons l'indice n de la vapeur utilisée peut être pris égal à 1; aussi nous confondrons toujours dans ce qui suit χ et $n\chi$.

varié de 1^{cm} à 15^{cm} de mercure et les longueurs de cuves de 20^{cm} à 2^{cm} ; aux erreurs d'expérience près, le *coefficient d'absorption est proportionnel à la pression en tous les points de la courbe d'absorption.*

Aux basses pressions (1^{cm}) les expériences commencent à devenir moins précises, une très faible variation de température du liquide entraînant une variation relative importante de la pression maxima de vapeur ⁽¹⁾.

2° *Mesures absolues sur la vapeur de brome à une pression de 66^{mm} .* — J'ai fait des mesures absolues sur la vapeur à une pression de 66^{mm} . J'ai choisi cette pression parce qu'elle correspond à la tension de vapeur du brome liquide à 0° , on peut la réaliser facilement et avec précision, les valeurs trouvées par l'expérience conserveraient tout leur intérêt même si la tension de vapeur vraie à cette température n'était pas celle donnée par les auteurs.

Voici les valeurs obtenues pour $\% . 10^6$; la température de la salle a oscillé entre 14° et 19° ; nous adopterons la valeur moyenne 16° ; l'erreur qui en résulte ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ comme nous le verrons plus loin.

$\lambda.$ $\mu\mu.$	$\% . 10^6.$	$\lambda.$ $\mu\mu.$	$\% . 10^6.$
356.....	0,30	433.....	4,42
364,1.....	0,65	449.....	4.00
371,3.....	1,15	487.....	2,95
383,8.....	2.30	510.....	2,3
390,0.....	3,05	526.....	1,6
400,9.....	4,10	546.....	1
407,0.....	4,40	572.....	0.55
421 (maximum) ..	4,54	608.....	0,15

(1) Les valeurs des tensions maxima données par les auteurs à ces basses pressions peuvent d'ailleurs comporter des erreurs relatives sensibles. La méthode par absorption serait une façon commode de mesurer les tensions de vapeur aux basses températures; elle convient jusqu'aux très faibles pressions pour lesquelles le libre parcours est de l'ordre des dimensions des cuves utilisés.

Les derniers nombres à partir de $487^{\mu\mu}$ sont connus avec une précision relativement faible ($\frac{1}{20}$). Cela tient à ce que dans cette région du spectre les raies d'absorption viennent se superposer au spectre continu; pour les longueurs d'onde inférieures à $520^{\mu\mu}$ ces raies sont suffisamment serrées pour que, avec le spectrographe utilisé, on ait un aspect continu, au-dessus de $520^{\mu\mu}$; les raies présentent l'aspect de bandes, les mesures ont été faites entre ces bandes ⁽¹⁾.

La courbe représentant l'absorption (fig. 7) présente d'ailleurs une anomalie qui tient à ces raies d'absorption. Si l'on trace une courbe (courbe en pointillé 1) de façon à faire disparaître cette anomalie, on pourra en déduire l'allure de la courbe d'absorption globale due aux raies (courbe 2). Cette absorption, maximum vers $510^{\mu\mu}$, est faible par rapport à l'absorption continue. Dans le cas du chlore où les deux absorptions sont très nettement séparées il en est encore de même.

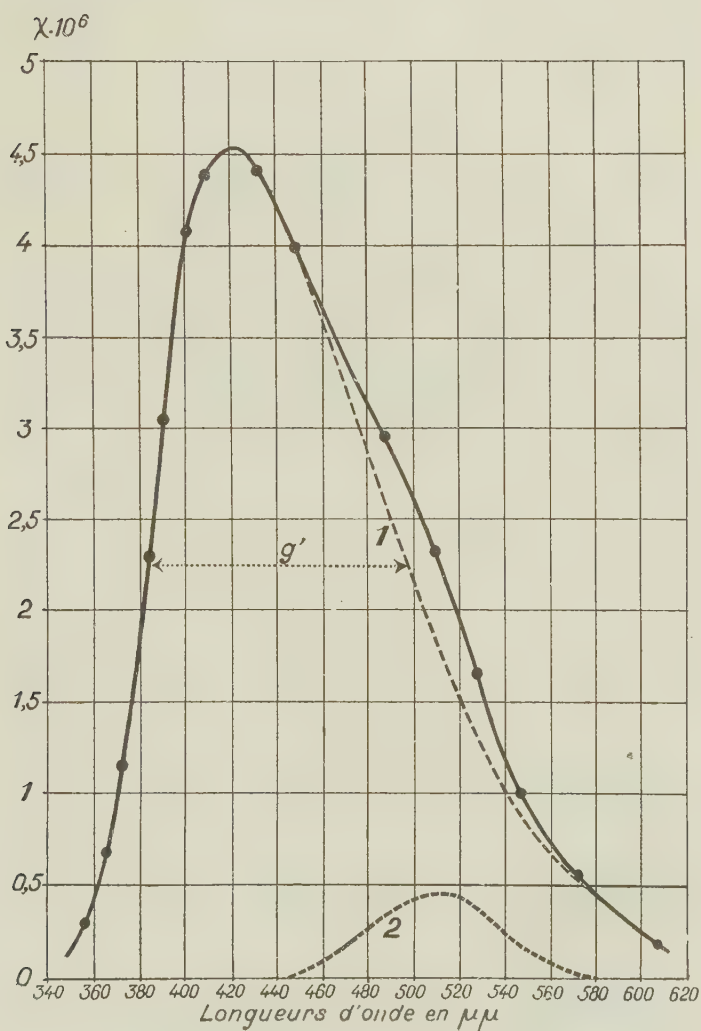
Pour l'absorption continue le coefficient d'extinction maximum a pour valeur $\chi_m = 4,54 \cdot 10^{-6}$, sa valeur est très exactement connue, la longueur d'onde λ_m correspondant à ce maximum est voisine de $421^{\mu\mu}$; il n'est pas possible de préciser cette longueur d'onde avec une erreur inférieure à $1^{\mu\mu}$.

On remarquera que la courbe d'absorption présente une chute brusque du côté des radiations de courte longueur d'onde, cette particularité que l'on retrouve aussi pour le chlore explique pourquoi, comme l'ont signalé certains auteurs, à la suite d'observations qualitatives « par accroissement de la pression la limite de l'absorp-

(1) Je les ai faites également dans cette région par observation visuelle au moyen d'un spectroscopie plus dispersif (Hilger) et par une méthode de réduction par diaphragmation dans laquelle les deux plages étaient obtenues à l'aide d'une bilentille.

tion se déplace beaucoup plus vite dans le rouge que dans l'ultraviolet ».

Fig. 7.


 Courbe d'absorption du brome (pression 6^{cm}, 6).

b. VAPEUR DE BROME EN PRÉSENCE D'UN GAZ NON ABSORBANT A HAUTE PRESSION. — Des expériences qualitatives ont montré que les raies fines d'absorption du brome s'élargissent par addition d'un gaz étranger; il était intéressant de rechercher si cette présence d'un gaz modifie également la courbe d'absorption continue.

Mes mesures ont été faites jusqu'à des pressions atteignant 115^{atm} . Il importe que la quantité de brome sur laquelle porte la mesure reste bien constante lorsqu'on introduit le gaz étranger.

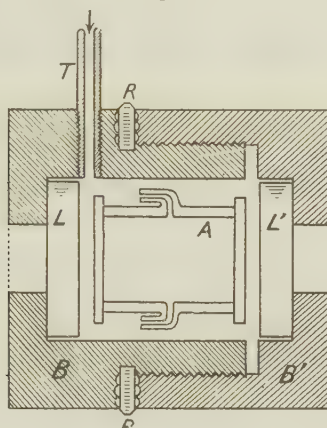
La méthode que j'ai utilisée est la suivante : on emprisonne la vapeur dans un tube A fermé par deux glaces en quartz fondu et communiquant avec l'extérieur par deux tubes latéraux à ouverture capillaire (*fig. 8*). Ces deux tubes permettent l'entrée du gaz étranger, mais leur section est suffisamment faible (diamètre $\frac{1}{20}$ de millimètre) pour que la diffusion de la vapeur vers l'extérieur soit négligeable. Le tube ainsi rempli de vapeur ⁽¹⁾ est placé dans un récipient de laiton très résistant, formé de deux parties B et B', se vissant l'une sur l'autre. En R on dispose une rondelle de plomb; grâce à un serrage énergique, on réalise un appareil supportant des pressions très élevées sans fuite appréciable. On a ménagé, pour le passage du faisceau lumineux, deux ouvertures circulaires fermées par deux solides glaces en quartz fondu L, L', collées au Golaz. Avec ce dispositif la cuve de mesures subit des pressions égales sur toutes ses faces.

Le tube latéral T sert à amener le gaz dans le récipient; il est soudé au restant de la canalisation venant du tube contenant le gaz comprimé, la pression est réglée au moyen d'un détendeur.

(¹) On remplit cet appareil de vapeur de brome à une pression connue (66^{mm}) en y faisant au préalable le vide et y laissant ensuite rentrer la vapeur.

Il est indispensable, pour éviter la condensation de vapeur d'eau sur les glaces L , L' , de dessécher très soigneusement le gaz et les canalisations. On y arrive en

Fig. 8.



plaçant à la sortie du tube à gaz comprimé un sécheur à anhydride phosphorique; les canalisations en laiton sont chauffées à haute température en même temps qu'on y fait passer du gaz desséché.

La marche d'une mesure est la suivante : la cuve A contient de la vapeur de brome à la pression voulue et de l'air, la pression de l'ensemble des deux gaz étant la pression atmosphérique; on place la cuve dans le récipient BB' contenant de l'air à la pression atmosphérique, on photographie la première plage de comparaison; on fait alors arriver ⁽¹⁾ le gaz comprimé, on attend quelques minutes et l'on photographie la seconde plage, après avoir

⁽¹⁾ On fait arriver le gaz comprimé dans l'appareil suffisamment lentement pour ne pas produire de variations de température; il faut aussi éviter des baisses de pression qui auraient pour effet de faire sortir du brome de la cuve.

au besoin réduit l'intensité lumineuse dans un rapport connu ⁽¹⁾.

Les expériences faites dans le cas du gaz carbonique jusqu'à 56^{atm}, pour l'oxygène jusqu'à 115^{atm}, pour l'hydrogène jusqu'à 80^{atm}, m'ont montré que la *courbe d'absorption du brome ne subissait aucun élargissement sensible*.

Je n'ai pas constaté de changement de longueur d'onde du maximum, mais j'ai observé simplement une très faible diminution du coefficient d'absorption maximum.

Les résultats sur le premier et le dernier points sont, comme on le voit, en complet désaccord avec les mesures faites dans l'infrarouge que nous avons signalées dans la bibliographie du début de ce travail.

La diminution relative du coefficient d'absorption maximum est la même ($\frac{1}{20}$ environ) ⁽²⁾ pour CO₂ à 56^{atm}, et l'oxygène à 115^{atm}; pour l'hydrogène je n'ai pas pu constater de variation certaine.

J'ai recherché s'il était possible d'expliquer cette faible diminution de l'absorption.

Nous avons donné (formule 3) la valeur $A = \frac{4\pi p N e^2}{m}$ qui figure dans l'expression de l'indice d'absorption n'_{λ} ; une théorie complète ⁽³⁾ montre qu'au dénominateur de A figure aussi la constante diélectrique K du milieu. Si l'on se reporte aux Tables de constantes, on trouve pour les gaz comprimés des valeurs assez différentes de 1

⁽¹⁾ On s'est assuré naturellement que le gaz comprimé n'avait pas d'absorption propre en faisant un essai sans brome.

⁽²⁾ On pourrait croire que cette diminution observée est due à l'absorption de la vapeur de brome par la cire qui sert à coller la cuve; cette absorption existe bien, mais on se rend aisément compte que pendant la courte durée des mesures, elle n'intervient que très peu. On l'éliminerait d'ailleurs en utilisant une cuve complètement en quartz soudé.

⁽³⁾ Voir en particulier L. BLOCH, *Radium*, t. VI, 1909, p. 172

(CO² à 40^{atm}, 1,06; oxygène à 100^{atm}, 1,05; hydrogène à 100^{atm}, 1,02) et les variations relatives de γ_m qui en résultent :

CO ² à 40 ^{atm}	$\frac{6}{100}$
O à 100 ^{atm}	$\frac{5}{100}$
H à 100 ^{atm}	$\frac{2}{100}$

sont bien de l'ordre de grandeur donné par les mesures de l'absorption.

c. SOLUBILITÉ DU BROME DANS UN GAZ SOUS PRESSION. — Dans les mesures qui précèdent il est nécessaire de conserver une tension de vapeur de brome bien constante; nous avons vu comment on pouvait y réussir; dans une série antérieure de mesures, je croyais arriver au même résultat en maintenant un excès de liquide en présence du gaz comprimé. Les variations d'absorption très importantes observées m'ont amené à rechercher si la tension de vapeur d'un liquide conservait bien en présence d'un gaz la même valeur que dans le vide et une bibliographie de la question m'a montré qu'il n'en était pas ainsi.

Villard (1) a fait sur ce sujet un ensemble d'observations intéressantes qui amènent à cette conclusion qu'un gaz sous pression agit sur un liquide ou solide à la façon des molécules d'un dissolvant; pour le brome l'accroissement de coloration devient déjà sensible avec de l'oxygène à 4^{atm}, à 200^{atm} la coloration rouge observée montre que la quantité de brome dissous est environ quatre fois plus grande que celle vaporisée dans un espace vide de même volume.

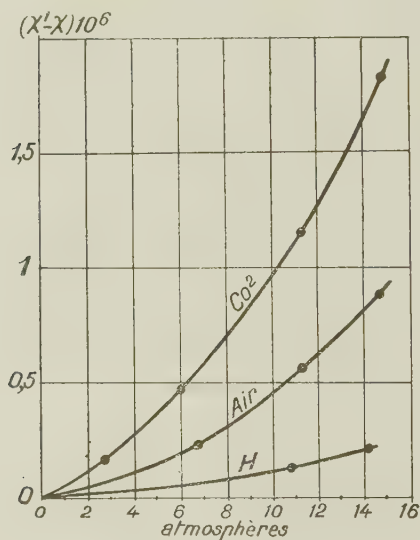
Les mesures quantitatives très concordantes que j'ai

(1) VILLARD, *Journ. de Phys.*, 3^e série, t. V, p. 453.

effectuées vont permettre de préciser la grandeur de cette solubilité pour des pressions atteignant 15^{atm} . L'appareil employé est un tube dont les extrémités sont rodées et fermées par des glaces maintenues par un serrage à vis, un récipient latéral de très large section contenant le brome liquide est maintenu dans la glace fondante.

En l'absence d'air, l'indice d'absorption maximum χ_m a, comme nous l'avons vu pour la vapeur de brome à 66^{mm} , la valeur $4,54 \cdot 10^{-6}$; la figure ci-après (fig. 9) donne les

Fig. 9.



variations de $10^6 (\chi'_m - \chi_m)$ produites par l'air, le gaz carbonique et l'hydrogène à différentes pressions.

Il y aurait lieu de tenir compte dans ces courbes de la diminution de χ_m étudiée au Chapitre précédent, résultant de la présence du gaz comprimé indépendamment de toute variation de la tension de vapeur du liquide, mais cette diminution est très faible par rapport aux variations observées ici.

Les courbes précédentes montrent que la solubilité de la vapeur de brome dans l'hydrogène est beaucoup plus faible que dans le gaz carbonique; pour le gaz carbonique à 15^{atm} la quantité de brome dans un volume donné s'accroît d'environ la moitié de ce qu'elle était dans le vide. La dissolution ne suit d'ailleurs pas une loi linéaire, elle croît plus vite que la pression; de l'allure des courbes au voisinage de l'origine on déduit facilement que la variation relative de tension de vapeur du brome, lorsqu'on passe du vide à une pression d'air de 1 atmosphère, est de l'ordre de $\frac{1}{200}$, on la mettrait facilement en évidence en prenant une couche absorbante suffisante.

Les résultats obtenus montrent tout l'intérêt que présenteraient les mesures d'absorption pour l'étude d'un grand nombre de phénomènes physiques (1).

d. MESURES D'ABSORPTION A HAUTE TEMPÉRATURE. —

Les mesures quantitatives de l'absorption dans les gaz à haute température présentent un grand intérêt au point de vue des théories de l'absorption; comme les données expérimentales sur ce sujet faisaient totalement défaut (2), j'ai entrepris un ensemble de mesures sur la vapeur de brome.

Une étude thermodynamique de cette vapeur montre que sa dissociation se représente par la formule classique suivante :

$$\log \frac{1-x^2}{x^2 P} = \frac{Q}{4,571 T} - 1,75 \log T - A,$$

(1) Il serait intéressant de faire des mesures à plus haute pression; on utiliserait alors un appareil analogue à celui du Chapitre précédent (figure) légèrement modifié. Les résultats numériques obtenus présenteraient un grand intérêt pour le contrôle d'une théorie de la dissolution d'un liquide dans le gaz qui le surmonte.

(2) Il a paru depuis les mesures de H. SCHMIDT sur CO² dans l'infrarouge (*Ann. der Phys.*, t. XLII, 1913, p. 415).

x désignant la fraction de dissociation, P la pression en atmosphères, T la température absolue, Q et A deux constantes dont les valeurs respectives calculées à partir de données expérimentales sont 55 300 et 1,7 ⁽¹⁾.

Si l'on pose $\frac{1-x^2}{x^2 P} = B$, le calcul donne pour B , aux différentes températures, les valeurs suivantes :

$t.$	T (absolu).	B.	$t.$	T.	B.
⁰	⁰		⁰	⁰	
27.....	300	10 ³⁴	827.....	1100	2500
227.....	500	10 ¹⁸	1027.....	1300	150
427.....	700	10 ¹⁰	1227.....	1500	5,8
627.....	900	3.10 ⁶	1427.....	1700	0,17

La fraction de dissociation x se déduit ensuite de B par la formule $x = \frac{1}{\sqrt{1 + BP}}$; on voit qu'à une température donnée elle diminue si la pression augmente.

Je donne ci-dessus les valeurs de cette fraction de dissociation calculées pour une pression de 6^{cm},6 (celle qui nous a servi dans nos mesures).

$t.$	$x.$	$t.$	$x.$
⁰		⁰	
27.....	0	827.....	0,06
227.....	0	1027.....	0,27
427.....	0	1227.....	0,83
627.....	0	1427.....	0,99

La dissociation, comme on le voit, ne commence à devenir appréciable qu'à partir de 700°.

Des mesures de densités ont d'ailleurs confirmé ce fait : la densité de vapeur du brome, par rapport à l'air, reste constante jusqu'à 750° ⁽²⁾.

Mes mesures d'absorption n'ont été effectuées que

⁽¹⁾ BRILL, *Zeitsch. für phys. Chemie*, t. LVII, p. 722.

⁽²⁾ PERMAN et ATKINSON, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVI, 10, 1899, p. 489.

jusqu'à 620° ; dans des limites par conséquent où la vapeur a une dissociation nulle et se comporte comme un gaz parfait.

Dans le cas des gaz, le problème de la mesure des absorptions à haute température est un peu plus complexe que lorsqu'il s'agit d'un solide ou d'un liquide; on pourrait se proposer d'opérer avec une masse de gaz constante et pour cela d'enfermer une quantité de vapeur donnée dans une cuve en quartz, soudée comme celles qui m'ont servi, mais la masse de la vapeur utilisée étant faible, on peut craindre qu'elle ne vienne à varier en raison d'une absorption par les parois de la cuve.

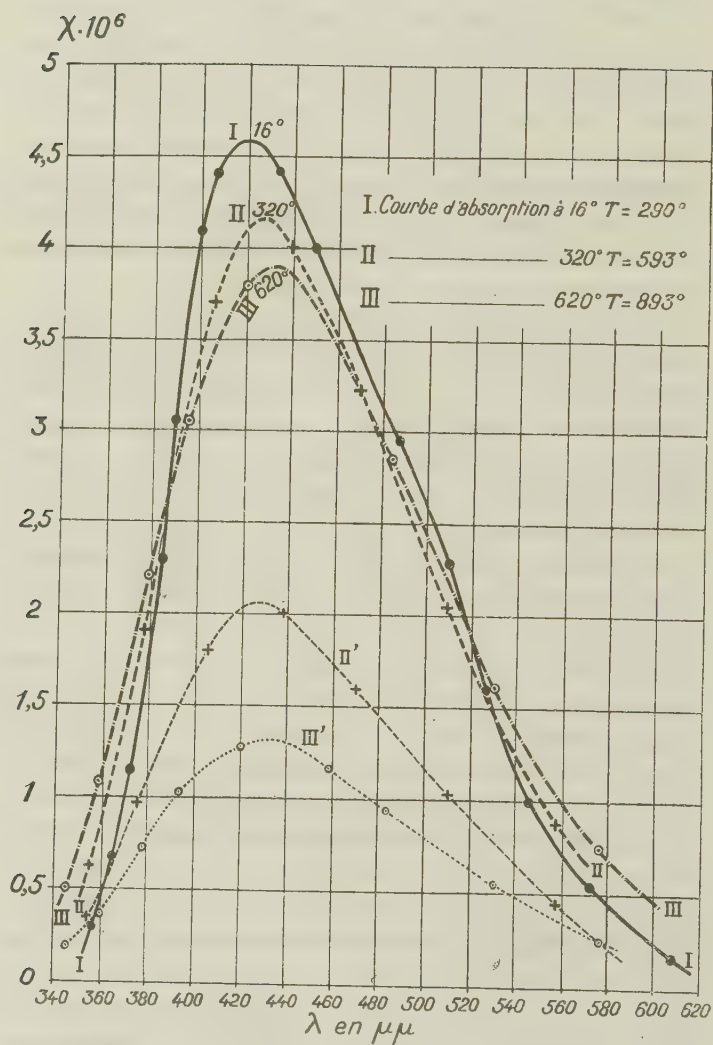
Une autre méthode consiste à opérer à pression constante, la quantité de molécules intervenant alors dans l'absorption changera, leur nombre est comme on le sait inversement proportionnel à la température absolue. Les valeurs de l'absorption obtenues devront donc, pour être comparables, être ramenées au même nombre de molécules absorbantes.

Mes mesures ont été faites par cette dernière méthode; l'appareil utilisé était totalement en quartz fondu; la cuve à faces parallèles et planes soudées, décrite page 56, était reliée à un récipient latéral contenant du brome liquide plongé dans un mélange réfrigérant à 0° . Le chauffage se faisait par un four à résistance de nickel dont la température était donnée par une pince thermo-électrique platine-platine rhodié. Les dimensions du four sont telles qu'à l'endroit de la cuve la température est très uniforme.

Pour chaque température on déterminait toute la courbe d'absorption par une méthode de tous points identique à celle utilisée à la température ordinaire; cette façon de faire présente l'avantage d'éliminer l'émission par le four, faible il est vrai dans nos mesures, mais qui pourrait être importante si l'on opérait à plus haute température.

J'ai déterminé les courbes d'absorption relatives aux

Fig. 10.

Courbes d'absorption du brome (pression $6^{cm}, 6$).

températures de 320° et 620°; ces courbes (II' et III') sont représentées en pointillé sur la figure 10; si on les ramène au nombre de molécules correspondant à la température ordinaire, on obtient les courbes II et III. La courbe I est la courbe obtenue à la température de la salle.

Le maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température croît; ces déplacements sont de $7^{\mu\mu}$, lorsqu'on passe de 16° à 320°, et de $12^{\mu\mu}$ lorsqu'on passe de 16° à 620° (1). Leur grandeur est, comme on le voit, beaucoup plus faible que celle observée dans le cas de solides ($20^{\mu\mu}$ pour une variation de 100°, voir p. 21).

Lorsque la température croît, le coefficient d'absorption maximum diminue ($4,54.10^{-6}$ à 16°, $4,15.10^{-6}$ à 320°, $3,9.10^{-6}$ à 620°) (2), et les courbes s'étalent un peu. La variation relative de largeur de la bande, comptée à l'endroit où le coefficient d'absorption a la valeur $\frac{\chi_m}{2}$ n'est que de $\frac{1}{10}$, lorsqu'on passe de 16° à 620°. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Le Tableau suivant donne les valeurs de $\chi.10^6$ pour les différents points des courbes II et III.

Courbe II (320°).

$\lambda.$	$\chi.10^6.$	$\lambda.$	$\chi.10^6.$
$354^{\mu\mu}$	0,60	$439^{\mu\mu}$	4,00
377.....	1,95	471.....	3,20
406.....	3,70	510.....	2,05
428.....	4,15	557.....	0,87

(1) La position du maximum de ces courbes est obtenue avec une incertitude de $1^{\mu\mu}$, les nombres donnés ici peuvent donc comporter une erreur absolue de $2^{\mu\mu}$.

(2) Ces valeurs de χ_m sont connues avec une erreur relative inférieure à $\frac{1}{100}$. La température 320° a été contrôlée par un thermomètre à mercure, la température de 620° comporte une erreur ne dépassant pas 10°.

Courbe III (620°).

$\lambda.$	$\chi \cdot 10^6.$	$\lambda.$	$\chi \cdot 10^6.$
$344^{\mu\mu}$	0,50	$433^{\mu\mu}$	3,90
358.....	1,07	459.....	3,55
379.....	2,22	484.....	2,84
395.....	3,05	530.....	1,60
420.....	3,78	577.....	0,75

Si dans les mesures d'absorption de la vapeur de brome on opérât avec une masse constante, la variation relative du coefficient d'absorption avec la température aurait sa plus grande valeur non pas pour le maximum d'absorption, mais au contraire pour les régions extrêmes d'absorption; pour la longueur d'onde $354^{\mu\mu}$, le coefficient d'absorption est alors doublé lorsqu'on passe de 16° à 320°; l'erreur relative introduite au voisinage de la température ordinaire par une variation de température de 3° est de l'ordre du $\frac{1}{100}$.

Dans le cas où les mesures se font à pression constante, c'est pour le maximum d'absorption que l'influence de la température est la plus marquée; le coefficient d'absorption est alors sensiblement proportionnel au nombre de molécules absorbantes présentes; une incertitude de 3° entraîne encore ici une erreur relative sur χ voisine de $\frac{1}{100}$; quelle que soit la façon de procéder aux hautes températures la réalisation d'une température uniforme et bien connue importe donc beaucoup; pour des différences de 10° les erreurs relatives atteindront $\frac{1}{30}$.

L'étude de l'absorption de la vapeur de brome faite à des températures dépassant 800° pourrait fournir des indications sur la dissociation de cette vapeur (1), mais

(1) Des recherches qualitatives ont montré que la molécule Br ne donne pas d'absorption entre $\lambda = 350$ et $\lambda = 680$ [EVANS, *Absorption du brome aux hautes températures* (*Astroph. Journ.*, novembre 1910)].

le fait que, en dehors de toute dissociation, il existe une diminution de χ due à la température seule compliquerait l'interprétation des mesures.

e. MESURES SUR LE CHLORE. — J'ai entrepris également une série de mesures sur le chlore à la température ordinaire; la méthode est identique à celle utilisée dans le cas du brome, sauf pourtant en ce qui concerne la mesure de la pression. Cette pression est ici dans chaque cas mesurée au moyen d'un manomètre à mercure recouvert d'acide sulfurique.

Le chlore provient d'un grand ballon rempli de chlore pur ⁽¹⁾ et sec, fermé par un robinet, on le relie à la cuve de mesures et à un manomètre. Un vide de $\frac{1}{10}$ de millimètre pouvait être fait dans cette cuve au moyen d'une pompe à huile convenablement protégée contre l'attaque par le chlore.

Le vide ayant été fait dans la cuve et dans le manomètre, on laisse rentrer le chlore à la pression voulue; cette pression suffisamment fixe était connue avec une erreur ne dépassant pas 1^{mm}, les pressions utilisées n'ayant jamais été inférieures à 10^{cm}, l'erreur relative qui en résulte est plus petite que $\frac{1}{100}$.

J'ai vérifié entre 10^{cm} et 76^{cm} la loi de proportionnalité du coefficient d'absorption à la pression.

J'ai déterminé en outre la courbe complète d'absorption; le Tableau ci-après donne les valeurs de χ rapportées à une pression de 10^{cm} de mercure et à la température de 16°. L'erreur relative sur χ un peu plus grande que dans le cas du brome ne dépasse pas $\frac{1}{50}$.

Du côté de l'ultraviolet je ne suis pas allé au delà

(¹) Ce chlore renfermait en réalité une très petite proportion d'air que l'on déterminait en absorbant par la potasse. On pouvait dès lors faire la correction correspondante.

de $314^{\mu\mu}$, en raison de l'absorption par le baume du Canada des nicols que j'utilisais. La courbe présente la même dissymétrie que celle relative au brome ⁽¹⁾.

Le maximum d'absorption correspond à $\lambda_m = 338^{\mu\mu}$.

$\lambda.$ $\mu\mu$	$\chi \cdot 10^6.$	$\lambda.$ $\mu\mu$	$\chi \cdot 10^6.$
314,2.....	0,40	346.....	1,81
319,2.....	0,71	352,5.....	1,59
321,0.....	1,0	359,3.....	1,30
323,8.....	1,42	365.....	1,01
327,0.....	1,71	373.....	0,71
331.....	1,85	381.....	0,49
338 (maximum).	1,90	411.....	0,15

TROISIÈME PARTIE.

REMARQUES GÉNÉRALES SUR L'ABSORPTION DANS LE CAS DES LARGES RÉGIONS CONTINUES.

I. — Variation du coefficient g' tout le long de la courbe d'absorption.

Calcul du coefficient g' . — La théorie électromagnétique de l'absorption nous a conduit à la formule suivante ⁽²⁾

⁽¹⁾ Ici la région des raies d'absorption étant plus loin du côté du rouge ($480^{\mu\mu}$ à $535^{\mu\mu}$), on ne retrouve pas l'anomalie constatée pour le brome, l'absorption globale produite par ces raies est d'ailleurs très petite par rapport à l'absorption continue.

⁽²⁾ En réalité, il pourrait être nécessaire d'introduire dans cette formule des termes analogues provenant d'autres bandes d'absorption, mais l'expérience montre que, pour une bande isolée comme celles que nous étudierons, le coefficient d'absorption devient nul en dehors de la bande; l'influence des autres périodes propres est donc négligeable. On sait qu'il n'en est pas de même pour la dispersion.

pour représenter l'indice d'extinction $n\gamma$ en fonction de la longueur d'onde :

$$(5) \quad 2n\gamma = g \frac{g'\lambda^3}{\left[\lambda^2 \left(1 - \frac{g}{3}\right) - \lambda_m^2\right]^2 + g'^2\lambda^2}.$$

Dans le cas des gaz qui nous intéresse ici, nous avons déjà remarqué que d'une part la valeur de g ne dépassant par 10^{-3} pouvait être négligée devant 1 et que de plus l'indice n pouvait sans erreur aucune être confondu avec 1 ; la formule (5) devient alors

$$\gamma = \frac{g}{2} \frac{g'\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2}.$$

On peut se proposer de vérifier si cette formule rend bien compte de la forme expérimentale des courbes d'absorption. Dans tous les cas, γ_m étant connu avec précision, on peut l'introduire dans les formules et éliminer ainsi le coefficient g .

Remarquons que l'on a

$$2\gamma_m = \frac{g\lambda_m}{g'},$$

d'où

$$\frac{\gamma}{\gamma_m} = g'^2 \frac{\frac{\lambda^3}{\lambda_m}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2},$$

formule d'où l'on peut tirer g'^2 ,

$$g'^2 = \frac{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2}{\lambda^2 \left(\frac{\gamma_m}{\gamma} \frac{\lambda}{\lambda_m} - 1 \right)}.$$

J'ai fait le calcul de g' pour les résultats de mes mesures sur le chlore et le brome, je l'ai étendu aux données de Fabry et Buisson sur l'ozone et aux mesures de Schmidt sur les bandes 2μ , 7 et $4\mu,33$ de CO^2 . Les résultats sont donnés dans les Tableaux qui suivent :

$\lambda.$ $g'.10^3.$ $\lambda.$ $g'.10^3.$

Chlore ($\delta = 46\mu\mu$).

$314^{\mu\mu}$	31	$353^{\mu\mu}$	65
318.....	45	370.....	47
323.....	62	380.....	40
327.....	75	414.....	32
338 (max.).....	»		

Brome ($\delta = 114\mu\mu$).

356.....	43	421 (max.).....	»
371.....	72	460.....	125
384.....	92	495.....	116
390.....	115	545.....	97
402.....	147	580.....	76

Ozone ($\delta = 44\mu\mu$).

230.....	44	280.....	38
240.....	61	290.....	26
255 (max.).....	»	300.....	16,5
270.....	55	330.....	12,5

CO_2 (bande $2\mu, 7$; $\delta = 380\mu\mu$).

$2,48^{\mu}$	640	$2,81^{\mu}$	460
2,62.....	580	2,87.....	410
2,7 (max.).....	»	2,94.....	320

CO_2 (bande $4\mu, 33$; $\delta = 240\mu\mu$).

$4,04^{\mu}$	202	$4,36^{\mu}$	220
4,13.....	240	4,41.....	210
4,21.....	297	4,51.....	195
4,29.....	303	4,70.....	140

Nous avons déjà fait remarquer plus haut que, étant donnée la précision dans les mesures d'absorption, la longueur d'onde du maximum d'absorption ne pouvait pas être précisée à plus de $1\mu\mu$; il en résulte pour les valeurs de g' au voisinage du maximum des erreurs pouvant atteindre 20 pour 100.

Malgré cette incertitude, les nombres ci-dessus montrent de façon nette que g' varie très notablement (du simple au triple) tout le long de la courbe d'absorption; si l'on trace la courbe donnant g' en fonction de λ , on voit que, dans tous les cas étudiés, g' passe par un maximum pour le maximum d'absorption, la courbe obtenue présente d'ailleurs la même dissymétrie que les courbes d'absorption, c'est-à-dire une chute beaucoup plus brusque vers l'ultra-violet que vers le rouge.

La théorie électromagnétique présente, comme on le voit, d'assez notables divergences systématiques avec l'expérience ⁽¹⁾ et ce fait complique un peu le contrôle des théories donnant du coefficient g' une interprétation physique ⁽²⁾.

Königsberger et ses élèves, dans un ensemble de Mémoires où le but principal proposé est de rechercher la nature $\left(\frac{e}{m}\right)$ des centres absorbants, n'ont pas signalé cette variation de g' ; on l'observe, faible il est vrai, dans certains de leurs Tableaux (dianilido-anthraquinone). Les valeurs prises par eux dans leurs calculs sont celles relatives au voisinage du maximum.

⁽¹⁾ Les modifications apportées à la théorie de Lorentz par L. Bloch conduisent déjà à une variation de g' avec la longueur d'onde, mais cette variation est très faible par rapport à celle signalée ici.

⁽²⁾ J'ai été amené à rechercher si les courbes expérimentales d'absorption ne pourraient pas s'accorder avec une courbe en cloche de la forme

$$\chi = \chi_m e^{-a^2(\lambda - \lambda_m)^2} \quad \text{ou} \quad \chi = \chi_m e^{-a^2 \left(\frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda}\right)^2},$$

analogues à celles que l'on rencontre dans le cas de l'effet Döppler; l'accord est satisfaisant dans le cas de la bande $2\mu,7$ de CO_2 , pour la moitié de la courbe du chlore vers l'ultraviolet, mais pour les autres courbes les variations du coefficient a^2 sont du même ordre que celles de g' .

J'ai fait remarquer plus haut que ces valeurs étaient, dans cette région du maximum, entachées d'une erreur assez grande et, dans les cas où l'on se propose d'étudier les modifications de g' sous certaines influences (température par exemple), leur choix convient mal.

Il faut, pour deux courbes à comparer, adopter les valeurs de g' se rapportant à des régions correspondantes de ces courbes, autres que le maximum; il me semble préférable d'adopter les valeurs relatives à la région moyenne. Pour les raies fines d'absorption, nous avons vu que g' mesurait précisément la largeur de la courbe d'absorption comptée aux points où l'ordonnée est moitié de l'ordonnée maximum γ_m , dans le cas des larges régions continues nous prendrons encore comme mesure de g' la largeur δ de la bande ainsi définie.

Les nombres δ ainsi obtenus concordent d'ailleurs de façon satisfaisante avec les valeurs de g' calculées aux points d'ordonnée $\frac{\gamma_m}{2}$; on trouvera ces valeurs de δ en tête des Tableaux qui précèdent.

II. — La théorie cinétique de l'absorption s'applique-t-elle aux larges bandes d'absorption?

Dans un intéressant travail sur l'influence de la température sur l'absorption des cristaux de terres rares, J. Becquerel ⁽¹⁾, généralisant pour les larges bandes des solides les résultats obtenus sur les terres rares, conclut : « Dans les corps solides, suivant toute probabilité, la largeur des bandes, en général assez considérable, doit résulter en majeure partie d'un très grand nombre de chocs entre les molécules »; et plus haut : « La finesse des bandes des cristaux de terres rares résulterait de la grandeur de la masse des molécules. »

(1) J. BECQUEREL, *Radium*, t. IV, 1907, p. 339,

Pour les bandes étroites étudiées par J. Becquerel, les largeurs observées sont bien de l'ordre de grandeur que l'on calculerait à partir de la théorie cinétique supposée étendue aux solides ⁽¹⁾ (quelques unités d'Angström), la proportionnalité de cette largeur à la racine carrée de la température absolue, l'influence notable d'un champ magnétique montrent que l'on doit les considérer comme tout à fait analogues aux *raies* d'absorption des vapeurs métalliques (raies D du sodium, etc.).

Mais, comme nous allons le voir, cet ensemble de faits n'est nullement applicable aux larges bandes des solides ou liquides ordinaires.

Dans le cas des gaz, Lorentz et Königsberger étant arrivés à une contradiction complète entre la théorie et l'expérience, L. Bloch ⁽²⁾ a repris la question, en s'appuyant pour la vérification sur les résultats nouveaux obtenus par Kreussler dans l'ultraviolet, il crut trouver une très bonne vérification de la théorie; mais les régions d'absorption sur lesquelles ont porté les calculs sont trop étroites. Le maximum situé dans l'ultraviolet extrême n'est pas connu et le contrôle est impossible.

Les mesures systématiques faites sur la vapeur de brome, et dont nous avons donné le détail plus haut, vont nous permettre de reprendre la question.

Donnons au préalable les points importants que l'on peut déduire de la théorie cinétique de l'absorption dans les gaz, nous développerons plus longuement cette théorie à propos des raies d'absorption.

(¹) Nous verrons plus loin que les raies fines dans le cas d'un gaz ont une largeur proportionnelle au nombre de molécules par unité du volume; si l'on étend ce fait au cas des solides et si l'on remarque que, à la pression atmosphérique, la largeur d'une raie d'absorption d'un gaz est de l'ordre de $\frac{1}{200}$ d'unité d'Angström, pour un solide elle serait 1000 fois plus grande, c'est-à-dire de quelques unités d'Angström.

(²) L. Bloch, *Radium*, t. VI, 1909, p. 172.

Cas d'un gaz absorbant pur. — En admettant la validité de la théorie cinétique, pour un gaz pur le coefficient d'amortissement g' serait proportionnel à la pression du gaz.

Si l'on ajoute au gaz un gaz étranger non absorbant à haute pression, g' serait proportionnel à la pression du gaz étranger, tandis que χ_m devrait varier en raison inverse de cette pression.

Enfin, si l'on fait varier la température du gaz absorbant, on devrait trouver à volume constant une valeur de g' proportionnelle à $\sqrt{\Theta}$, à pression constante une valeur de g' variant en raison inverse de $\sqrt{\Theta}$ (Θ , température absolue).

Il est facile de se rendre compte que ces conclusions sont en complet désaccord avec les résultats obtenus pour la vapeur de brome.

Pour le gaz pur, g' est indépendant de la pression.

En présence de gaz étranger à très haute pression, g' et χ_m restent fixes, alors que, si la théorie cinétique avait été valable, χ_m aurait dû se trouver divisé par 100 lorsqu'on passe pour le gaz étranger d'une pression de 1^{atm} à 100^{atm}.

Enfin, lorsqu'on fait varier la température de 16° à 620° l'expérience montre que g' augmente très légèrement alors que la théorie cinétique donnerait pour g' une valeur 1,7 fois plus petite.

En résumé la théorie cinétique de l'absorption n'est pas applicable aux larges bandes d'absorption; l'absorption dans une région continue d'absorption n'est pas influencée par les molécules gazeuses voisines.

Ce fait, rapproché des intéressants résultats obtenus par Königsberger et Küpferer sur l'absorption quantitative comparée d'un solide et de sa vapeur, amène à conclure que le mécanisme de l'amortissement est exactement le même pour un solide et un liquide que pour un gaz et doit être recherché au sein même de la molécule.

Aucune théorie actuelle ne fournit l'explication de cet amortissement. Nous allons voir quelles données expérimentales on possède dès maintenant sur cette question.

III. — Variation de g' avec la température.

La connaissance de la façon dont varie g' avec la température peut être intéressante pour une théorie de l'absorption. Königsberger et Kilching ⁽¹⁾ ont énoncé la loi suivante : « g' est proportionnel à la racine carrée de la température absolue » qu'ils considèrent comme une extension de la loi énoncée par J. Becquerel pour les bandes étroites des terres rares ⁽²⁾.

J'ai déjà fait remarquer que g' variait assez notablement tout le long de la courbe d'absorption et que sa valeur au voisinage du maximum présentait, même pour des mesures précises, une incertitude de 20 pour 100 au moins; or, dans les expériences de Königsberger et Kilching, les températures utilisées sont trop rapprochées (20° et 105°); la variation de g' qui résulte de l'accroissement de température est de l'ordre de l'incertitude dans le calcul.

Mes expériences sur la vapeur de brome faites jusqu'à 620° permettent d'affirmer que la loi doit être rejetée. Si g' était proportionnel à $\sqrt{\Theta}$, il devrait se trouver multiplié par 1,75 lorsqu'on passe de 20° à 620°; *on se rend facilement compte que l'augmentation est beaucoup plus faible que ne le voudrait cette loi.*

Les largeurs de la bande à 20° et 620° sont respective-

⁽¹⁾ KÖNIGSBERGER et KILCHING, *Ann. der Phys.*, t. XXVIII, 1909, p. 920.

⁽²⁾ Bürger et Königsberger, dans un Mémoire plus récent où il est fait allusion aux propriétés générales des différents spectres d'absorption, rappellent cette loi (*Phys. Zeitsch.*, t. XIV, 1913, p. 725).

ment 125.10^{-7} et 143.10^{-7} ; si la proportionnalité à $\sqrt{\Theta}$ était vérifiée, on aurait trouvé à 620° 219.10^{-7} . La variation réelle est 5 fois plus faible que celle que donne la loi.

Pour des points voisins du maximum, la variation est environ 3 fois plus faible que celle que l'on calculerait en admettant la proportionnalité à $\sqrt{\Theta}$.

J'avais déjà obtenu mes résultats sur la vapeur de brome lorsqu'a paru le travail de Schmidt ⁽¹⁾ sur l'absorption de CO_2 dans l'infrarouge. J'ai calculé γ pour les différentes valeurs des absorptions données à 20° et 900° , un simple examen des courbes montre que les amortissements sont peu différents, alors que la loi de Königsberger donnerait une variation du simple au double.

IV. — Valeurs de la largeur δ de la bande d'absorption pour les différents corps étudiés.

Relation entre δ et λ_m . — Les données quantitatives sont assez nombreuses dans le spectre visible, mais dans l'ultraviolet elles sont en très petit nombre (ozone, métaux, chlore), les données de Kreussler dans l'extrême ultraviolet sont insuffisantes; dans l'infrarouge, seules les bandes $2^{\mu}, 7$ et $4^{\mu}, 3$ du gaz carbonique ont été étudiées.

Il est intéressant de faire remarquer que, de façon générale, les largeurs des bandes d'absorption vont en croissant lorsqu'on passe de l'ultraviolet au spectre visible et à l'infrarouge, comme le montre le Tableau donné plus loin.

En particulier, dans le spectre visible où les corps étudiés sont en très grand nombre, pour toutes les courbes pour lesquelles il a été fait des mesures quantitatives les largeurs varient de $60^{\mu\mu}$ à $115^{\mu\mu}$. Pour les solutions d'un même corps dans divers solvants, alors que le coefficient

(1) H. SCHMIDT, *Ann. der Phys.*, t. XLII, 1913, p. 415.

d'absorption maximum et la position du maximum d'absorption sont notablement différents, δ ne varie guère que de $\frac{1}{10}$ de sa valeur.

Aucune théorie n'a été donnée relativement à la nature des corpuscules qui entrent en jeu dans l'absorption continue, on ne sait rien en particulier de l'origine de l'amortissement constaté dans ces larges bandes d'absorption.

Pour les métaux on admet (théories de Drude et J.-J. Thomson) que les corpuscules qui entrent en jeu sont les électrons *libres* intervenant également dans la conductibilité métallique; il semble bien que, pour les solides, rien n'autorise à considérer le mécanisme de cette absorption comme différent de ce qu'il est dans le cas des gaz. Or, pour les gaz, isolants parfaits ⁽¹⁾, ce mécanisme doit être, comme nous l'avons vu, recherché au sein de la molécule.

On peut se demander si cette absorption n'est pas due à un mouvement de l'électron absorbant à l'intérieur de la molécule et si, en particulier, l'amortissement ne serait pas dû aux perturbations dans le mouvement de cet électron.

Si l'on appelle τ le temps qui sépare deux perturbations consécutives, la largeur δ serait donnée par $\delta = \frac{\lambda_m^2}{\pi v \tau}$.

J'ai recherché si, lorsqu'on passe d'un corps absorbant à un autre, le rapport $\frac{\tau}{T}$ (T désignant la période propre de l'électron) reste le même. De la formule précédente on déduit

$$\frac{\tau}{T} = \frac{\lambda_m}{\pi \delta}.$$

(1) Même au moment de l'absorption, ces vapeurs absorbantes ne présentent pas trace de conductibilité (Bürger et Königsberger). J'avais fait moi-même des essais antérieurs sur l'iode dans les conditions où la vapeur est fluorescente et le résultat avait été négatif (voir BURGER et KÖNIGSBERGER, *Phys. Zeitsch.*, t. XIII, 1912, p. 1198.

J'ai dressé le Tableau de ces valeurs de $\frac{\lambda_m}{\pi\sigma}$ pour les différents corps ayant fait l'objet d'une étude quantitative.

Corps absorbant.	$\lambda_m.$	$\sigma.$	$\frac{\tau}{T} = \frac{\lambda_m}{\pi\sigma}.$
	$\mu.$	$\mu.$	
Ozone.....	0,255	44	1,8
Chlore.....	0,338	46	2,3
Brome (vapeur).....	0,421	114	1,2
Iode en solution {	dans l'éther... 0,480	81	1,9
	dans C ⁶ H ⁶ ... 0,495	73	2,1
	dans CS ² 0,516	72	2,2
Indigo rouge (vapeur).....	0,490	80	1,95
Dianilido-anthraquinone (solide).	0,533	110	1,6
Gaz carbonique {	bande 2 μ ,7.... 2,7	380	2,2
	« 4 μ ,33... 4,33	240	5,7

On remarquera que beaucoup de valeurs de $\frac{\tau}{T}$ se groupent autour du nombre 2, aussi bien dans l'infrarouge que dans l'ultraviolet; il serait du plus haut intérêt de rechercher si, pour d'autres corps, cette relation semble se généraliser, et si des considérations théoriques permettraient de l'expliquer.

QUATRIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES RAIES D'ABSORPTION DES HALOGÈNES.

Spectres d'absorption de raies. — La loi de Kirchhoff sous sa forme qualitative peut s'énoncer ainsi : *Dans des conditions données, parmi les radiations qu'un corps absorbe, se trouvent celles qu'il émet dans ces mêmes conditions.* En particulier, si l'on étudie le spectre d'absorption

d'une vapeur qui émet (flammes, tubes à vide), on trouve toujours des raies d'absorption à la place même où se trouvent les raies d'émission. Mais une vapeur qui émet peut posséder, outre ces raies, pour lesquelles la loi quantitative de Kirchhoff s'applique, d'autres raies qui semblent n'avoir aucun lien avec l'émission et qui peuvent s'observer même dans des conditions où la vapeur n'émet pas, (cas des raies de la vapeur de sodium autres que les raies D). A ces dernières raies se rattachent celles fournies par les gaz ou vapeurs en l'absence de toute émission (vapeurs nitrées, vapeurs des halogènes, vapeurs organiques, etc.).

Les premières de ces raies d'absorption ont des propriétés identiques à celles des raies d'émission qui leur correspondent (position et lois de répartition, déplacement sous certaines influences, effet Zeeman marqué, propriétés magnéto-optiques) et leur étude peut être faite corrélativement avec celle des raies d'émission. On possède sur ces raies un grand nombre de travaux ⁽¹⁾.

Par contre, les raies d'absorption n'obéissant pas à la loi de Kirchhoff ont fait l'objet d'un petit nombre de recherches, la raison tient aux difficultés que présente leur étude : en général, ces raies sont très nombreuses et très serrées ⁽²⁾; les divers phénomènes qu'elles présentent sont beaucoup moins marqués que ceux donnés par les raies du premier type et nécessitent des moyens d'action plus puissants. En revanche ces vapeurs peuvent être étudiées dans des conditions physiques bien définies et variables dans de très grandes limites, ce qui est rarement le cas pour les vapeurs qui émettent.

Mes expériences ont porté sur ce type de raies et plus

⁽¹⁾ Voir COTTON, *Phénomène de Zeeman*.

⁽²⁾ Jusqu'ici on n'a trouvé pour ces raies aucune loi de répartition.

spécialement sur les raies de la vapeur de brome ⁽¹⁾, le but que je me proposais était de rechercher si ces raies obéissent bien à la théorie cinétique, j'ai poussé en outre plus avant l'étude des propriétés magnéto-optiques de ces vapeurs au voisinage des raies d'absorption.

CHAPITRE I.

Études quantitatives de l'absorption dans les raies de la vapeur de brome.

A. — DÉVELOPPEMENT

DES THÉORIES SUR L'ABSORPTION DANS LES RAIES.

CAS D'UN GAZ PUR. — *Effet Doppler*. — Nous avons vu que, dans la raie d'absorption fournie par un ensemble de centres absorbants en mouvement, le coefficient d'absorption γ était donné en fonction de λ par la courbe en cloche

$$\gamma = \gamma_m e^{-a^2 \lambda - \lambda_m^2}.$$

En chaque point de la courbe γ est proportionnel à la pression, enfin la largeur δ ⁽²⁾ de la raie est donnée par l'expression

$$\delta = \frac{\lambda_m}{\sqrt{a}} \sqrt{\frac{2 \log 2}{3}} c.$$

Dans le phénomène d'émission la molécule est dissociée,

⁽¹⁾ On trouvera plus loin (Mesures des coefficients d'absorption au centre d'une raie), les longueurs d'onde des sept raies du brome comprises à l'intérieur de la raie verte de l'arc au mercure.

⁽²⁾ Définie comme étant la différence des λ pour lesquels γ est égal à $\frac{\gamma_m}{2}$.

et c'est l'atome qui intervient comme l'ont montré les mesures de Fabry ⁽¹⁾; dans le cas de l'absorption où la molécule reste intacte, c'est la molécule qui doit être considérée comme le centre absorbant en mouvement. $\bar{v}$ est alors donnée par la théorie cinétique des gaz

$$\bar{v} = 0,92 \sqrt{\frac{3R\Theta}{M}}$$

(Θ température absolue, M masse moléculaire). L'expression de δ devient alors

$$\delta = 0,36 \cdot 10^{-6} \lambda_m \sqrt{\frac{\Theta}{M}}$$

Effet des chocs. — Nous avons vu que, si la théorie cinétique est valable, la fréquence des chocs subis par une molécule absorbante influe sur la largeur des raies fournie par cette vapeur, l'expression de cette largeur est pour un gaz pur

$$g' = \frac{\lambda_m^2}{\pi V \tau}$$

(τ , temps du libre parcours moyen de la molécule entre deux chocs consécutifs), expression qui peut se mettre sous la forme

$$g' = 0,22 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda_m^2}{L} \sqrt{\frac{\Theta}{M}}$$

(L désigne la longueur du libre parcours moyen; ici encore M représente la masse moléculaire).

La loi de répartition de χ dans la raie est fournie par la théorie électromagnétique

$$\chi = \frac{g'}{2} \frac{g' \lambda_m}{(\lambda - \lambda_m)^2 + g'^2},$$

en particulier

$$\chi_m = \frac{g' \lambda_m}{2 g'}.$$

(1) FABRY et BUISSON, *Journ. de Phys.*, t. II, 1912, p. 442.

Si l'on remarque que τ varie en raison inverse de la pression, on voit que la largeur g' due aux chocs est, pour une raie, proportionnelle à la pression; il en est de même pour g qui, lui, est proportionnel au nombre de centres absorbants [formules (3) et (8), première Partie]. Il en résulte que le coefficient d'absorption γ_m est indépendant de la pression.

Grandeurs comparées des deux largeurs δ et g' . — On a

$$\frac{g'}{\delta} = 0,6 \frac{\lambda_m}{L}.$$

Prenons le cas du chlore pour lequel $L = 4.10^{-6}$ à la pression atmosphérique : pour la longueur d'onde $0\mu,6$ et pour une pression de 76^{cm} de mercure $\frac{g'}{\delta} = 10$; pour $7^{\text{cm}},6$ $\frac{g'}{\delta} = 1$; pour $7^{\text{mm}},6$ $\frac{g'}{\delta} = \frac{1}{10}$.

Ces nombres nous montrent que la largeur due à l'effet Döppler ne devient faible par rapport à celle due aux chocs qu'à partir d'une atmosphère; au contraire, aux faibles pressions, c'est l'effet Döppler qui est prépondérant.

On ne possède pas de théorie donnant la courbe d'absorption lorsque les deux causes d'élargissement interviennent; mais comme les largeurs δ et g' sont faibles, on peut admettre sans erreur appréciable que ces deux largeurs s'additionnent. D'autre part, lorsque l'un des effets est négligeable, on est en droit de considérer que l'autre intervient seul pour définir la forme de la courbe d'absorption.

Aspects présentés par une raie lorsqu'on accroît la pression. — Des considérations qui précèdent il est facile de déduire quels sont les aspects que doit présenter une raie lorsqu'on fait croître la pression. Aux très faibles pressions jusqu'à 1^{cm} l'effet Döppler seul intervient;

dans ces conditions, la largeur δ de la raie reste indépendante de la pression et le coefficient d'absorption χ en chaque point est proportionnel à la pression (fig. 11).

A mesure qu'on augmente la pression, l'effet perturbateur des chocs intervient de plus en plus, la raie s'élargit progressivement, χ_m continue à croître, mais moins vite que le voudrait la proportionnalité à la pression. Dès que l'effet des chocs devient prépondérant (1^{atm}), g' augmente proportionnellement à la pression, tandis que χ_m reste constant; la raie s'élargit très vite sans que le coefficient d'absorption maximum augmente (fig. 12).

Fig. 11.

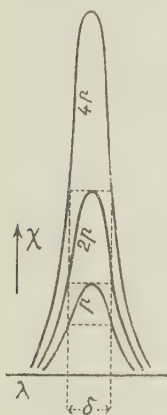


Fig. 12.

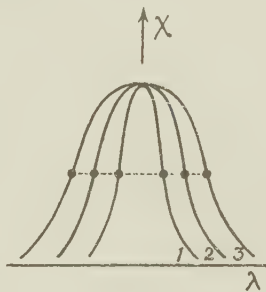
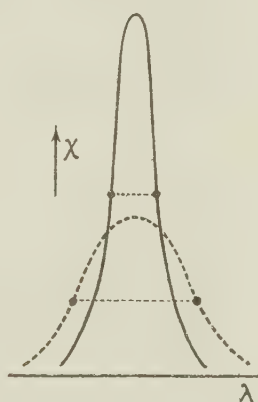


Fig. 13.



Ordre de grandeur des largeurs des raies. — Il est facile de calculer l'ordre de grandeur des largeurs des raies aux différentes pressions en admettant la validité des théories ci-dessus.

Pour $\lambda = 0^{\mu},550$, la largeur due à l'effet Döppler a pour valeur dans le cas du chlore

$$\delta = \frac{0,35}{100} \text{ d'unité Angström;}$$

pour une pression de 7^{cm} la largeur de la raie est d'environ $\frac{0,6}{100}$ d'unité Angström; à la pression atmosphérique, $\delta = \frac{3}{100}$ d'unité Angström; pour les pressions plus élevées, la largeur serait égale à $\frac{3}{100}$ d'unité d'Angström, multiplié par la pression évaluée en atmosphères.

Influence de la température. — Si la température du gaz absorbant change, la largeur due à l'effet Döppler varie comme $\sqrt{\Theta}$ (Θ température absolue); quant à la largeur due à l'effet des chocs on sait qu'elle varie en raison inverse de τ , deux cas sont à considérer : si l'on opère à volume constant ⁽¹⁾, l est constant et ν est proportionnel à $\sqrt{\Theta}$; la largeur g' est donc proportionnelle à $\sqrt{\Theta}$. A pression constante ν augmente encore proportionnellement à $\sqrt{\Theta}$, mais ici le nombre des molécules présentes variant en raison inverse de Θ , l est proportionnel à Θ et par suite g' doit varier en raison inverse de $\sqrt{\Theta}$.

GAZ ABSORBANT EN PRÉSENCE D'UN GAZ ÉTRANGER NON ABSORBANT. — *Effet Döppler.* — Comme les molécules absorbantes conservent la même vitesse qu'en l'absence de gaz étranger, l'effet Döppler conserve sa valeur.

Effet des chocs. — On peut arriver à étudier l'effet des chocs en étendant à ce cas les calculs faits pour un gaz absorbant pur. Si l'on se reporte en particulier au travail de L. Bloch ⁽²⁾, on trouve qu'entre deux chocs consécutifs (instants 0 et t_2), la quantité moyenne de force vive gagnée par une molécule absorbante est encore donnée par l'expression (22) qui figure dans le Mémoire,

⁽¹⁾ C'est aussi le cas des solides ou liquides auxquels pourrait s'appliquer la théorie cinétique (terres rares, J. Becquerel).

⁽²⁾ L. BLOCH, *Radium*, t. VI, 1909, p. 176.

l'énergie absorbée entre deux chocs par les n molécules absorbantes s'obtient en multipliant cette expression par n ; pour avoir ensuite la quantité d'énergie absorbée par centimètre cube et par unité de temps, il faut encore multiplier par le nombre des chocs subis par une molécule absorbante dans l'unité de temps. Ce nombre est $\frac{1}{t_2}$, t_2 désignant le temps du libre parcours moyen des molécules absorbantes dans le mélange.

La formule donnant γ , est la suivante :

$$\gamma = \frac{2\pi n e^2}{m} \frac{g' \lambda_m}{4(\lambda - \lambda_m)^2 + g'^2} \quad \text{avec} \quad g' = \frac{\lambda_m^2}{\pi V t_2}.$$

Le calcul de t_2 peut être fait dans le cas général, mais les conclusions sont particulièrement simples si l'on suppose que les molécules absorbantes sont en petit nombre par rapport aux molécules du gaz étranger, car on peut dans ce cas ne faire intervenir que les chocs d'une molécule absorbante avec les molécules étrangères ajoutées.

Si l'on désigne par R le rayon de la molécule absorbante et par r celui de la molécule inerte, par m la masse moléculaire de la molécule absorbante et par m_1 la masse moléculaire de la molécule inerte, la théorie cinétique donne pour valeur du nombre $\frac{1}{t_2}$ des chocs par unité de temps d'une molécule m avec les molécules m_1 la formule suivante :

$$\frac{1}{t_2} = \pi (R + r)^2 n_1 \sqrt{\frac{m + m_1}{m_1}} \bar{v},$$

en appelant n_1 le nombre de molécules du gaz inerte par centimètre cube et $\bar{v}$ la vitesse moyenne des molécules absorbantes ⁽¹⁾.

(1) Voir BOLTZMANN, *Leçons sur la théorie cinétique des gaz*, t. I, p. 64, form. (72). Gauthier-Villars, 1902.

Les conclusions que l'on peut tirer de la formule précédente sont les suivantes :

1° La largeur de la raie est proportionnelle à n_1 , c'est-à-dire à la pression du gaz étranger ajouté.

2° Lorsqu'on change les molécules étrangères r et m_1 changent, la largeur g' de la raie dépend du gaz étranger ajouté.

Recherchons l'ordre de grandeur des largeurs que l'on doit observer; dans le cas du chlore pur examiné plus haut, nous avons trouvé pour largeur de la raie à la pression atmosphérique $\frac{3}{100}$ d'unité Angström; si à du chlore à faible pression (quelques centimètres, largeur égale à $\frac{1}{200}$ d'unité Angström) on ajoute un gaz étranger à la pression atmosphérique, la largeur se trouve multipliée par

$$\left(\frac{R+r}{2R}\right)^2 \sqrt{\frac{m+m_1}{2m_1}}.$$

Si le gaz ajouté est CO_2 ($R = 2,4 \cdot 10^{-8}$, $r = 2 \cdot 10^{-8}$, $m = 71$, $m_1 = 44$), la largeur devient comme pour le chlore pur à la pression atmosphérique

$$g' = \frac{3}{100} \text{ d'unité Angström environ;}$$

avec l'air ($r = 1,6 \cdot 10^{-8}$, $m_1 = 29$)

$$g' = \frac{2,5}{100} \text{ d'unité Angström.}$$

Par une addition d'hydrogène ($r = 1,2 \cdot 10^{-8}$, $m_1 = 2$) cette largeur devient $\frac{1}{100}$ d'unité Angström. Cette augmentation très notable de la largeur dans l'hydrogène tient à la faible valeur du terme m_1 qui figure au dénominateur de la formule ci-dessus.

Modification des courbes donnant le coefficient d'absorption χ . — Dans ce qui précède, nous avons envisagé uniquement la largeur des raies, mais non la valeur de χ_m .

Si l'on se place dans le cas où les chocs seuls interviennent, de l'expression

$$\chi = \frac{2\pi n e^2}{m} \frac{g' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2},$$

fournie par la théorie cinétique, on déduit facilement

$$\chi_m = \frac{2\pi n e^2}{m} \frac{\lambda_m}{g'},$$

expression qui montre que, le nombre n de molécules absorbantes restant fixe, le coefficient d'absorption maximum varie en raison inverse de la largeur g' . L'addition d'un gaz étranger aura pour effet d'élargir les raies tout en diminuant la valeur de χ_m , les raies s'étaleront beaucoup et tendront à disparaître (fig. 13).

Aux fortes pressions du gaz étranger pour lesquelles l'effet Doppler est négligeable et le nombre des molécules absorbantes négligeable par rapport au nombre de molécules inertes, lorsqu'on double la pression, en même temps que g' sera doublé χ_m devra se trouver divisé par 2.

B. — CONTRÔLES EXPÉRIMENTAUX DES THÉORIES PRÉCÉDENTES.

Dufour ⁽¹⁾, Füchtbauer et Hoffmann ⁽²⁾, Clinkscates ⁽³⁾, ont montré expérimentalement que, pour les raies d'absorption d'un certain nombre de gaz ou vapeurs (brome, iode, vapeurs nitreuses, vapeur de sodium), l'addition d'un gaz étranger élargissait ces raies en même temps qu'elle les

⁽¹⁾ DUFOUR, *Radium*, t. V, 1908, p. 86.

⁽²⁾ FUCHTBAUER et HOFFMANN, *Phys. Zeitschrift*, t. XII, 1911, p. 172.

⁽³⁾ CLINKSCATES, *Phys. Review*, 1910, p. 594.

déplaçait vers les grandes longueurs d'onde. En outre, la nature du gaz influe sur l'élargissement des raies.

Seuls Füchtbauer et Hoffmann (*loc. cit.*) ont entrepris des mesures quantitatives sur la largeur des raies du césium élargies par la pression d'un gaz étranger et sur la valeur des coefficients d'absorption. Nous avons vu que ces largeurs, pour des pressions de quelques centimètres, étaient de l'ordre de $\frac{1}{200}$ d'unité Angström.

Si l'on veut se proposer de faire des mesures quantitatives à l'intérieur d'une telle raie il faut, pour que les mesures aient un sens, que l'appareil dispersif ait un pouvoir séparateur au moins égal au $\frac{1}{10}$ de la largeur de la raie c'est-à-dire permette de séparer $\frac{1}{2000}$ d'unité d'Angström. Les meilleurs réseaux et échelons actuellement connus ne permettent guère de dépasser $\frac{1}{100}$ d'unité Angström ⁽¹⁾.

On ne peut songer à faire de mesures directes que sur des raies préalablement élargies; de telles mesures sont néanmoins intéressantes, car, comme nous le verrons, elles sont capables de nous fournir un contrôle satisfaisant de la théorie cinétique de l'absorption. Mesures ont porté sur les raies de la vapeur de brome dont on augmentait la largeur par addition d'un gaz étranger; une première série de mesures faite avec un réseau d'assez faible pouvoir séparateur a eu pour but de mesurer les largeurs de ces raies, dans une autre série de mesures faites avec un réseau de très grand pouvoir séparateur on s'est proposé de mesurer l'ordre de grandeur du coefficient maximum et d'étudier sa variation en fonction de la pression.

(1) De telles mesures quantitatives faites avec des tranches spectrales de largeur égale au $\frac{1}{10}$ de la largeur de la raie seraient, comme nous l'avons vu, entachées d'erreurs dépassant $\frac{20}{100}$ dans certaines régions de la raie. En revanche, au centre de la raie les mesures comporteraient une précision beaucoup plus grande ($\frac{1}{100}$).

MESURES DE LA LARGEUR DES RAIES. — *Méthode de disparition.* — Le principe de ces mesures est le suivant : on élargit les raies par addition d'un gaz étranger à pression progressivement croissante et l'on cherche à déterminer la pression minima nécessaire pour que deux raies voisines de longueurs d'onde connues cessent d'être distinctes.

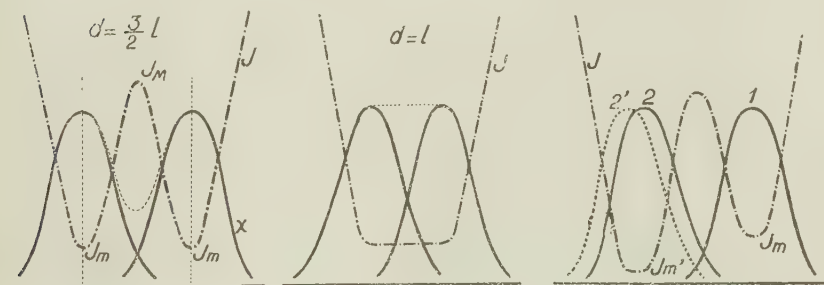
Si l'on considère le cas de deux raies voisines de même intensité et si l'on trace côte à côte les deux courbes donnant les valeurs du coefficient d'absorption pour chacune de ces raies, la quantité de lumière de longueur d'onde λ qui passe est proportionnelle à $e^{-\chi\lambda}$, χ désignant la somme des deux coefficients d'absorption des deux raies pour la longueur d'onde λ .

La figure 14 correspond au cas où la distance d des centres des deux raies est égal à $\frac{3}{2}l$ (l , largeur de la raie), l'intensité J de la lumière qui traverse le corps absorbant présente un maximum très prononcé entre les raies.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.



Pour $d = l$ (fig. 15) entre les deux raies, la somme des deux coefficients est sensiblement constante, la courbe donnant J est rectiligne et les deux raies se confondent en une seule de largeur double. Si d devient supérieur à l , il apparaît de suite une discontinuité entre les raies.

Cette discontinuité (que l'on peut représenter par le rapport $\frac{J_M}{J_m}$ des intensités de la lumière entre les deux raies et au centre de chacune d'elles) est d'autant plus nette que la couche absorbante est plus épaisse et plus dense.

De ce qui précède il résulte que, si l'on élargit progressivement deux raies voisines, la discontinuité entre ces deux raies disparaîtra quand la largeur de ces raies sera devenue égale à leur distance. La précision de la méthode est d'ailleurs très grande; si l'on se reporte à la figure 14, on voit facilement que pour $d = \frac{3}{2} l$, étant données les valeurs de γ_m que l'on trouvera plus loin, une couche absorbante très facilement utilisable donnera des intensités J_m et J_M entre elles dans le rapport de 1 à 100.

Il est également facile de se rendre compte que ce qui précède est encore valable si les raies, sans avoir des intensités identiques, ont des intensités voisines; d'autre part la présence de raies situées en dehors de l'intervalle qui sépare les deux raies intéressantes n'est pas gênante; la figure 16 est faite dans le cas où il existe à côté de la raie 2 une raie 2' très voisine de même intensité, la courbe donnant l'intensité J présente toujours le même maximum J_M , le minimum J_m correspondant à l'ensemble des deux raies 2 et 2' est devenu beaucoup plus petit, la discontinuité s'est accentuée.

En pratique, pour apprécier le moment de la disparition de l'intervalle clair séparant deux raies, l'observation oculaire est peu commode. Le procédé auquel je me suis arrêté est un procédé photographique. Comme nous l'avons vu, il y a intérêt, pour accroître le contraste entre des régions voisines du spectre d'absorption, à utiliser des couches absorbantes épaisses; l'emploi de la photographie présente l'avantage que l'on peut opérer

dans des conditions où l'œil serait trop peu sensible.

Pour une pression donnée du gaz étranger, on faisait plusieurs photographies dans des conditions de poses différentes (poses variant de 5 en 5 minutes), le développement était conduit de façon à accroître autant que possible les contrastes (révélateur énergique et fortement bromuré). On répétait la même opération pour différentes pressions échelonnées de 2 en 2 atmosphères ⁽¹⁾. Les différents clichés négatifs obtenus étaient tirés en positifs et observés à la loupe ⁽²⁾.

On choisissait les groupes de deux raies voisines intenses et séparées par un intervalle clair bien net. Étant données deux de ces raies dont l'intervalle spectral est connu, on examinait successivement les positifs obtenus pour des pressions croissantes en recherchant, pour chaque pression, le cliché donnant le meilleur contraste dans la région où se trouvent les raies et l'on recherchait la dernière pression pour laquelle la discontinuité est encore visible. Si cette pression est par exemple de 12^{atm}, on admettait comme pression de disparition 13^{atm}.

Les mesures ont été faites sur la vapeur de brome à une pression voisine de 6^{cm},6, tension de vapeur à 0°, et les gaz étrangers utilisés ont été : le gaz carbonique et l'hydrogène. Les groupes de deux raies employés au

(¹) Les appareils utilisés sont identiques à ceux qui ont servi pour les mesures à haute pression dans la région continue; les cuves contenaient toujours quelques gouttes de brome en excès. Les pressions ont varié de 6^{atm} à 40^{atm}; au-dessus de 20^{atm}, il n'a été fait de mesures que de 5 en 5 atmosphères. Les mesures n'ont pas été poursuivies au-dessous de 6^{atm}, on aurait été amené pour ces pressions à prendre des raies trop rapprochées, étant donné le pouvoir séparateur de l'appareil spectral.

(²) Sur chacun des clichés on photographiait en outre les raies du spectre de l'arc au fer; ces raies servaient dans la suite à la mesure des intervalles spectraux.

nombre de 6 ont été choisis de façon à faire intervenir des intervalles spectraux répartis entre 0,2 et 0,6 unité Angström (longueurs d'onde comprises entre $0^{\mu},529$ et $0^{\mu},538$).

Vérification de la loi de proportionnalité de la largeur de la raie à la pression du gaz étranger. — La constance du rapport entre les pressions mesurées et les largeurs des raies correspondantes se vérifie de façon très satisfaisante, les écarts avec la loi de proportionnalité ne dépassent pas 25 pour 100 et la théorie cinétique se trouve sur ce point en accord avec l'expérience ⁽¹⁾.

Les largeurs de ces raies, rapportées à une pression du gaz étranger égale à 1^{atm} , sont les suivantes :

	U. A.
Dans CO_2	$\frac{2,6}{100}$
Dans H.....	$\frac{6,2}{100}$

Le contrôle que donnerait la théorie pour ces valeurs n'est malheureusement pas possible, la valeur du diamètre de la molécule de brome n'étant pas connue.

MESURE DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION AU CENTRE D'UNE RAIE. — Ces mesures nécessitant beaucoup de lumière j'ai été amené à utiliser comme source de lumière la raie verte de l'arc au mercure.

L'appareil spectral utilisé était un réseau de très grand pouvoir séparateur mis obligeamment à ma disposition

⁽¹⁾ Ces résultats ont été publiés en 1913 (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 157, p. 1065). Le réseau qui a servi était un réseau concave de Rowland : 570 traits au millimètre ; $8^{\text{cm}},6$ de largeur, utilisé dans le troisième ordre (pouvoir de résolution : 130 000). Distance focale : $1^{\text{m}},60$.

par M. R.-W. Wood ⁽¹⁾. Comme les longueurs d'onde des raies d'absorption du brome contenues à l'intérieur de la raie verte du mercure n'ont encore été publiées nulle part je les donne ici de façon à pouvoir préciser celle sur laquelle ont porté mes mesures. Ces longueurs d'onde ont été mesurées par comparaison avec celles des satellites de la raie verte de l'arc au mercure. La disposition des raies du brome et leurs intensités respectives sont données dans la figure 17, leurs longueurs d'onde en unités Angström sont les suivantes :

1.....	5461,16	5.....	5460,55
2.....	5461,09	6.....	5460,43
3.....	5460,93	7.....	5460,39
4.....	5460,74		

Lorsqu'on opère avec un arc à mercure peu poussé on n'observe d'abord que la raie 4, si l'on accroît l'intensité de l'arc de façon à obtenir le renversement de la raie verte, on s'aperçoit que la ligne de renversement coïncide avec la raie 4; en même temps les raies voisines 3 et 5 apparaissent, puis avec un arc en quartz fortement poussé apparaît tout l'ensemble de raies donné par la figure, à l'exception toutefois de la raie 4 qui disparaît dans la zone de renversement.

Avec le réseau ci-dessus, il est possible de mettre facilement en évidence l'accroissement de largeur des raies

(1) Réseau plan de 6 pouces : 12000 traits au pouce, utilisé dans le quatrième ordre (pouvoir de résolution : 300 000). Le montage utilisé était le montage de Littrow avec une lentille de distance focale 4^m,20, mise aimablement à notre disposition par M. Deslandres, directeur de l'Observatoire de Meudon. C'est ce même réseau qui nous a servi dans nos recherches sur la polarisation rotatoire magnétique de l'iode au voisinage des raies d'absorption (R.-W. WOOD et G. RIBAUD, *Journal de Physique*, t. IV, 1914, p. 380).

du brome produit par l'addition d'un gaz étranger à la pression atmosphérique. L'expérience mise sous la forme suivante est saisissante (*fig. 18*). Au moyen d'un prisme P de Lummer et Brodhun, on projette sur la fente du spectrographe les images de deux arcs à mercure A_1 et A_2 ; les rayons lumineux provenant de ces arcs traversent deux petits ballons identiques B_1 et B_2 , que l'on a privés d'air et dans lesquels on a mis quelques gouttes de brome.

Fig. 17.



Fig. 18.

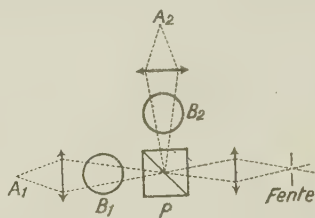
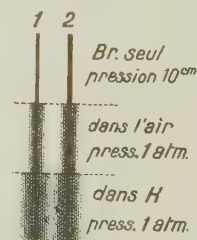


Fig. 19.



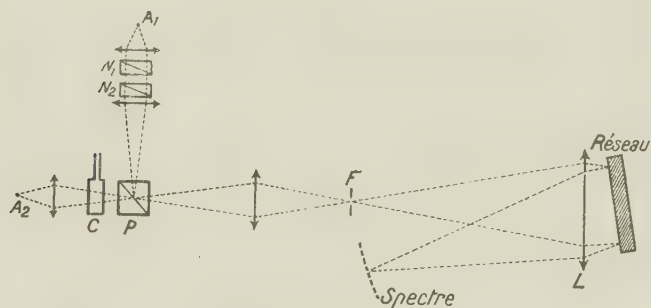
On obtient dans l'oculaire du spectrographe deux spectres identiques séparés par une ligne fine; si dans l'un des ballons on laisse rentrer de l'air à la pression atmosphérique, on voit les raies du spectre correspondant s'élargir très notablement. Pour les raies 1 et 2, l'aspect est donné par la figure. On distingue encore très nettement l'intervalle clair qui sépare les deux raies élargies. Si, dans le ballon qui reste privé d'air, on fait rentrer de l'hydrogène, on constate un élargissement plus notable qu'avec l'air, il faut une intensité lumineuse assez grande pour arriver à distinguer le faible intervalle clair séparant les raies élargies (*fig. 19*).

J'ai pu d'ailleurs, pour l'hydrogène seulement, déterminer par observation visuelle la pression nécessaire pour obtenir la disparition de l'intervalle clair séparant les raies 1 et 2, les valeurs trouvées ont oscillé entre 1,1

et 1,4 atmosphère ⁽¹⁾. On remarquera que la largeur, rapportée à 1^{atm}, concorde bien avec la largeur 0,06 unité Angström donnée dans le Chapitre précédent.

MESURES QUANTITATIVES DE χ_m . — *Principe.* — On réalise deux spectres contigus, l'un produit par une source lumineuse dont on réduit l'intensité par la méthode des nicols croisés, l'autre produit par une deuxième source lumineuse dont les rayons traversent le corps absorbant (fig. 20). Comme le gaz possède une absorption continue

Fig. 20.



notable entre les deux raies ⁽²⁾, il est nécessaire d'opérer de la façon suivante : Si α_0 est l'azimut d'extinction du polariseur N_1 (à champ normal), on tourne ce polariseur jusqu'à ce que l'on obtienne l'égalité d'éclairement des deux plages au centre de la raie étudiée, soit α l'azimut obtenu; on tourne le polariseur jusqu'à obtention de

(1) On aurait eu plus de précision par observation photographique, mais je n'ai pu disposer suffisamment longtemps du réseau pour entreprendre de telles mesures.

(2) En enlevant le brome de la cuve par réfrigération, on pouvait mesurer la valeur de cette absorption continue entre les raies. La valeur trouvée est en très bon accord avec celle mesurée dans la première partie de ce travail.

l'égalité d'éclairement au voisinage de la raie, mais en dehors de la zone d'absorption de cette raie; si α' est l'azimut lu, l'absorption produite par la raie en son centre est donnée par

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\sin^2(\alpha - \alpha_0)}{\sin^2(\alpha' - \alpha_0)}.$$

On utilisait comme sources deux arcs à mercure en quartz identiques A_1 et A_2 soumis au même régime et l'on prenait soin d'attendre suffisamment longtemps pour que le régime permanent soit obtenu. La cuve avait une épaisseur de $3^{\text{cm}},5$ et contenait dans tous les cas du brome à une pression très voisine de $6^{\text{cm}},6$.

Les mesures ont porté sur la raie 3 ($\lambda = 5460^{\text{u.A.}},93$). Étant donné la grandeur du pouvoir séparateur du réseau et les largeurs des raies utilisées (supérieures à $\frac{3}{100}$ d'unité Angström), ces mesures de γ_m comportent une précision supérieure au $\frac{1}{10}$ pour les mesures faites à la pression atmosphérique. Pour des pressions plus élevées la précision est plus grande.

Résultats. — Les valeurs trouvées pour γ_m , rapportées à 1^{cm} de pression de vapeur de brome sont :

	γ_m .
Brome en présence d'air à la pression atmosphérique.	$36,10^{-7}$
» d'hydrogène » ..	$15,5.10^{-7}$

Les mesures ont pu être poussées jusqu'à des pressions d'air de $2^{\text{atm}},5$, au delà la raie est trop élargie, la valeur de γ_m devient trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision ⁽¹⁾.

(1) Une augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante n'était pas possible; en raison de l'absorption continue au voisinage de la raie, on aurait eu trop peu de lumière pour faire des mesures précises.

Les valeurs trouvées en faisant varier la pression sont les suivantes :

	λ_m .
Brome dans l'air à la pression de 1 ^{atm}	36.10 ⁻⁷
» » 2 ^{atm}	20.10 ⁻⁷
» » 2 ^{atm} .5.	16.10 ⁻⁷

La théorie faite plus haut donnerait, si l'effet des chocs intervenait seul et si le nombre des molécules absorbantes était négligeable par rapport à celui des molécules inertes, une valeur de λ_m variant en raison inverse de la pression. Si l'on tient compte du fait que les conditions ci-dessus ne sont pas rigoureusement réalisées, l'accord entre la théorie cinétique et les mesures est satisfaisant.

CHAPITRE II.

Valeurs de $\frac{e}{m}$ et nature des centres absorbants
dans le cas des régions continues et des raies.

Nous avons vu que la théorie électromagnétique de l'absorption permettait, étant donnée une courbe d'absorption, de déduire la valeur de $p \frac{e}{m}$ [formules (9) et (10)] et de se faire une idée des centres qui interviennent dans l'absorption.

J'ai fait le calcul de $p \frac{e}{m}$ pour le chlore et l'ozone, pour le brome dans le cas de la large région continue ($\lambda_m = 421^{\mu\mu}$) et dans le cas de la raie $\lambda_m = 5460^{\mu\mu},93$, et pour les bandes continues 2^μ,7 et 4^μ,3 de CO²; on trouvera ces valeurs dans le Tableau ci-après :

Corps absorbant.	λ_m .	χ_m .	g' .	g .	$p \frac{e}{m}$.
Ozone (0° ; pres. 76^{cm})...	255.10^{-7}	56.10^{-5}	44.10^{-7}	19.10^{-5}	$0,21.10^7$
Chlore (16° ; pres. 10^{cm})...	338.10^{-7}	$1,9.10^{-6}$	46.10^{-7}	$0,51.10^{-6}$	$0,0024.10^7$
Brome (région continue. 16° ; pres. 6^{cm} , 6).....	421.10^{-7}	$4,54.10^{-6}$	114.10^{-7}	$2,47.10^{-6}$	$0,012.10^7$
Brome (raie $5460^{u.A.}$, 93 ; 16° ; pres. 1^{cm}).....	546.10^{-7}	$3,6.10^{-6}$	$2,6.10^{-10}$	3.10^{-11}	5
CO ² (bande 2^u , 7; 16° ; pres. 76^{cm}).....	$2,7.10^{-4}$	230.10^{-9}	380.10^{-7}	$3,2.10^{-8}$	3,3
CO ² (900° ; pres. 76^{cm})...	$2,78.10^{-4}$	365.10^{-9}	430.10^{-7}	$5,5.10^{-8}$	18
CO ² (bande 4^u , 33; 16° ; pres. 76^{cm}).....	$4,33.10^4$	1780.10^{-9}	240.10^{-7}	10^{-7}	4

Les trois premiers nombres semblent indiquer que le centre absorbant serait l'électron, bien que les valeurs trouvées, surtout pour le chlore et le brome soient notablement différentes de la valeur $1,77.10^7$ du $\frac{e}{m}$ d'un électron; si l'on interprète ceci comme nous l'avons fait plus haut en admettant qu'une partie seulement des électrons absorbe, on trouve que la fraction p des molécules contenant un électron absorbant est : pour l'ozone, $\frac{1}{3}$; pour le chlore, $\frac{1}{750}$; pour le brome, $\frac{1}{1500}$.

Les derniers nombres du Tableau fournissent des valeurs beaucoup plus faibles que celles qui conviendraient à l'électron et peuvent s'expliquer en admettant que le centre absorbant est la molécule.

Pour le brome, le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge e de l'électron à la masse m de la molécule est égal à 60, pour CO² sa valeur est 200; on arrive ainsi à cette conclusion que, pour la raie du brome étudiée, le centre absorbant est la molécule et que $\frac{1}{12}$ seulement des molécules intervient dans l'absorption; cette fraction n'est pas modifiée lorsqu'on passe de 16° à 620° .

Pour les bandes de CO² on remarquera que, à 16° , les deux bandes fournissent la même valeur de $\frac{e}{m}$; $\frac{1}{50}$ seu-

lement des molécules intervient. Une élévation de température semble avoir pour effet d'accroître le nombre des molécules de CO^2 qui prennent part à l'absorption.

Remarques. — Il me semble important de faire remarquer que, dans le cas du brome, les conclusions tirées des valeurs du rapport $\frac{e}{m}$ sont en bon accord avec les résultats de l'étude de l'absorption dans les larges régions continues et dans les raies.

Pour les larges régions continues nous avons été amenés à conclure que le mécanisme de l'absorption se faisait à l'intérieur de la molécule et l'étude de $\frac{e}{m}$ nous fournit une valeur s'accordant avec un centre absorbant de masse beaucoup plus faible que la molécule. Au contraire, dans le cas des raies où les molécules voisines influent sur l'absorption d'une molécule absorbante, nous arrivons à une valeur de $\frac{e}{m}$ correspondant à une masse absorbante de l'ordre de celle de la molécule, et, pour les raies, la conception cinétique de l'absorption se trouve confirmée. Dans l'absorption, la molécule qui renferme le centre absorbant entre tout entière en mouvement et les perturbations apportées dans ce mouvement par les molécules voisines influent sur l'absorption.

CHAPITRE III.

Propriétés magnéto-optiques des raies d'absorption des vapeurs de brome et d'iode.

a. RAIES D'ABSORPTION ET PHÉNOMÈNE DE ZEEMAN.
— Les raies d'absorption obéissant à la loi de Kirchhoff présentent un phénomène de Zeeman très marqué qu'il

est facile de mettre en évidence; en revanche, dans le cas des raies d'absorption n'obéissant pas à la loi de Kirchhoff les essais faits jusqu'à présent n'ont permis de déceler qu'un phénomène très faible dans le cas des vapeurs nitreuses, nul dans le cas de la vapeur de brome ⁽¹⁾. Comme l'existence de cet effet Zeeman permettrait d'expliquer un autre phénomène magnéto-optique présenté par cette vapeur, j'ai été amené à poursuivre les expériences en adoptant des appareils de polarisation appropriés et un champ magnétique plus puissant.

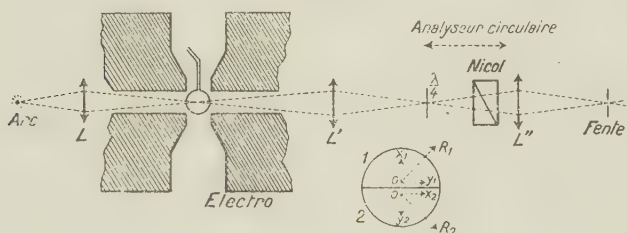
Phénomène de Zeeman dans le sens du champ. — Si l'on place un gaz absorbant entre les pièces polaires percées d'un électro-aimant et si à travers ce corps on fait passer un faisceau lumineux parallèle aux lignes de force du champ on constate qu'une raie d'absorption, unique en l'absence de champ magnétique, se dédouble lorsqu'on excite l'électro. L'examen optique des deux raies obtenues montre que l'une de ces raies correspond à des vibrations circulaires droites, l'autre à des vibrations gauches.

Quand l'effet Zeeman est très marqué le dédoublement s'observe facilement, mais il n'en est plus de même quand l'effet est faible; si ce dédoublement n'atteint pas une valeur égale à la largeur de chacune des raies, il se produit un simple élargissement de la raie difficile à percevoir. On rend le phénomène beaucoup plus net en réalisant deux plages contiguës correspondant, l'une aux vibrations circulaires droites, l'autre aux vibrations gauches; en l'absence du champ les deux moitiés d'une même raie sont dans le prolongement l'une de l'autre, quand on excite l'électro la raie se coupe, le phénomène est très net même si l'effet Zeeman a une valeur inférieure à la largeur des raies.

⁽¹⁾ RIGHI, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. CXXVIII, 1899, p. 45. — DUFOUR, *Radium*, t. V, 1908, p. 91.

On arrive à réaliser les deux plages contiguës dont il vient d'être question en plaçant sur le trajet du faisceau un double analyseur circulaire fait d'un nicol précédé de deux moitiés d'une lame quart d'onde accolées de telle façon que la ligne de séparation soit pour une des moitiés parallèle à la ligne principale Ox , pour l'autre moitié parallèle à Oy (fig. 21) ⁽¹⁾.

Fig. 21.



Une vibration circulaire droite par exemple traversant cette double lame donnera, à la sortie de la page 1, une vibration rectiligne R_1 dirigée suivant la bissectrice des lignes principales Ox_1, Oy_1 , à la sortie de 2 ou aura une vibration rectiligne OR_2 . Si le nicol est orienté à 45° de la ligne de séparation des deux pages, suivant OR_1 , par exemple, il ne laissera passer que les vibrations qui ont traversé la page 1. Pour des vibrations circulaires gauches le nicol arrêtera les vibrations qui ont traversé la page 1 et laissera passer celles ayant traversé 2.

Le montage utilisé est donné par la figure 21. Il semblerait préférable de placer l'analyseur circulaire fonctionnant alors comme polariseur entre la lentille L et la cuve, mais l'expérience montre que la présence de la lentille L' entre la cuve et les appareils de polarisation, présence qui

⁽¹⁾ Les deux moitiés sont orientées de façon que les lignes principales Ox_1, Ox_2 fassent entre elles un angle de 90° .

serait gênante si l'on voulait obtenir d'excellentes extinctions, ne l'est pas dans le cas présent. D'autre part, comme les cuves utilisées ne sont pas à parois planes il serait impossible d'obtenir à travers ces cuves une bonne image de la ligne fine de séparation des deux plages de la lame quart d'onde.

Ici, comme dans toutes les expériences où la largeur des raies intervient, il est nécessaire si l'on veut avoir des raies fines d'utiliser des cuves préalablement privées d'air. On s'est servi de petits ballons (1^{cm} à 2^{cm} de diamètre) réunis à un récipient latéral contenant du brome liquide dont on pouvait faire varier la température.

Le champ magnétique était celui donné par un électro Weiss gros modèle, les champs utilisés ont atteint 24 000 gauss. Le réseau utilisé est celui qui nous a servi dans les expériences de largeur de raies par la méthode de disparition (p. 100). L'observation des raies a été faite directement au moyen d'un oculaire grossissant. Pour les différentes raies du brome aucune brisure n'a pu être constatée.

La conclusion que l'on peut tirer de là est la suivante : Pour les différentes raies du brome le phénomène de Zeeman, s'il existe, n'atteint pas $\frac{1}{20}$ d'unité Angström dans un champ de 24 000 gauss ⁽¹⁾.

Ces expériences faites en 1912 ont été reprises en 1914 à propos d'un travail fait en collaboration avec R.-W. Wood ⁽²⁾; le montage était de tous points identique à celui décrit plus haut, mais le réseau utilisé était beaucoup plus puissant (pouvoir de résolution 300 000).

Les essais ont porté sur les raies du brome contenues

⁽¹⁾ G. RIBAUD, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 185, 1912, p. 900.

⁽²⁾ R.-W. WOOD et G. RIBAUD, *Journal de Physique*, 5^e série, t. IV, 1914, p. 384.

dans l'épaisseur de la raie verte d'un arc à mercure poussé; avec un champ de 20 000 gauss il a été impossible d'apprécier la moindre discontinuité entre les deux pages. Si l'on se reporte à la page 101 où figurent les longueurs d'onde des raies du brome, on voit qu'un déplacement égal au $\frac{1}{10}$ de la distance des raies 5 et 6 ($\frac{1}{100}$ d'unité Angström) eût été perceptible.

Donc, si l'effet Zeeman existe, il n'atteint pas, pour les raies utilisées, $\frac{1}{100}$ d'unité Angström dans un champ de 20 000 gauss.

Nous allons voir que l'étude d'un autre phénomène permet néanmoins de prouver par une voie indirecte l'existence de ce phénomène.

b. PHÉNOMÈNES ROTATOIRES MAGNÉTIQUES PRÉSENTÉS PAR LA VAPEUR DE BROME. — L'étude rotatoire magnétique des vapeurs absorbantes a déjà fait l'objet d'un petit nombre de travaux. Righi ⁽¹⁾ a trouvé que si l'on place entre les pièces polaires percées d'un électro-aimant une flamme colorée par le sodium, une cuve contenant des vapeurs nitreuses ou bien encore la même cuve contenant des vapeurs d'iode ou de brome, et si l'on dispose, de part et d'autre, sur le trajet d'un faisceau lumineux parallèle aux lignes de force deux nicols à l'extinction, la lumière est rétablie lorsqu'on lance le courant.

Cotton, d'autre part, a fait une expérience analogue perpendiculairement aux lignes de force, les deux nicols à l'extinction étant alors à 45° de ces lignes. L'extinction est encore détruite dans le cas du sodium et les phénomènes qu'on observe sont complètement expliqués (Macaluso et Corbino, Woigt et Wiechert). On voit encore une faible réapparition de lumière dans le cas des vapeurs nitreuses, mais Cotton n'a pu constater le même fait dans le cas des

(1) RIGHI, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1898, p. 216.

vapeurs d'iode et de brome et se demande si la même explication convient dans tous les cas pour rendre compte de l'expérience de Righi. Il fait remarquer ⁽¹⁾ que, même si le phénomène de Zeeman n'existe pas, le pouvoir rotatoire magnétique peut prendre des valeurs notables au voisinage des raies d'absorption où l'indice varie très vite.

R.-W. Wood ⁽²⁾ a montré que, dans le cas de la vapeur d'iode, à la température ordinaire, le spectre de la lumière rétablie dans l'expérience de Righi est formé de raies brillantes correspondant en partie avec *certaines* raies d'absorption, les intensités relatives n'étant d'ailleurs pas les mêmes pour les raies qui se correspondent. Son étude a porté également sur la vapeur de sodium (raies d'absorption autres que les raies D) ⁽³⁾. Il n'a pu, faute de lumière, étudier de même au réseau la lumière rétablie dans le cas de la vapeur de brome.

On a donné aux spectres ainsi obtenus le nom de *spectres rotatoires magnétiques*; en fait, nous verrons que cette dénomination n'est pas correcte, le rétablissement des raies n'est pas dû à un pouvoir rotatoire anormal au voisinage de ces raies.

Spectres rotatoires magnétiques de la vapeur de brome.— Mes expériences ont porté sur la vapeur de brome; j'ai pris soin de faire varier systématiquement la pression de la vapeur. Cette vapeur était contenue dans de petits ballons (2^{cm} de diamètre) faits en verre très mince pour éviter la trempe et la rotation magnétique du verre et dans lesquels on avait éliminé toute trace d'air, un récipient latéral contenant du brome liquide dont on faisait varier la température permettait d'obtenir une pression

⁽¹⁾ COTTON, *Phénomène de Zeeman*, p. 100.

⁽²⁾ R.-W. WOOD, *Philosophical Magazine*, t. XII, 1906, p. 329.

⁽³⁾ R.-W. WOOD, *Ibid.*, p. 499.

variable dans la cuve. La nécessité d'éliminer l'air est facile à mettre en évidence; si l'on réalise l'expérience avec un petit ballon contenant du brome à pression convenable et soigneusement privé d'air on obtient un rétablissement de lumière notable; si dans ce ballon on laisse rentrer de l'air à la pression atmosphérique le rétablissement de lumière est considérablement diminué. La raison tient à ce que, comme nous le verrons plus loin, l'effet est d'autant plus marqué que les raies de la vapeur absorbante sont plus fines; on sait que l'addition d'air à la pression atmosphérique multiplie la largeur des raies par 5.

Si, avec l'une des cuves précédentes, soigneusement privée d'air, on réalise l'expérience de rétablissement de lumière dans le champ magnétique et si l'on fait croître progressivement la pression de la vapeur, on constate que la quantité de lumière rétablie croît, passe par un maximum, puis décroît et s'annule. Le fait tient comme nous le verrons plus loin à ce que, en même temps que la lumière est rétablie, elle est absorbée.

J'ai étudié au réseau la lumière rétablie, d'une part à faible pression (3^{mm}) et, d'autre part, à haute pression (10^{cm}). Les spectres obtenus ont été photographiés; on photographiait en outre sur la même plaque le spectre d'absorption de la vapeur et le spectre de l'arc au fer. On réalisait entre ces spectres des lignes de séparation fines en plaçant en avant de la plaque un châssis à glissières formé de trois volets que l'on ouvrait successivement. Ce châssis était porté par un support indépendant de celui de la plaque de façon à éviter les déplacements de la photographie entre deux poses consécutives.

Comme la lumière rétablie est faible (les poses ont atteint 4 heures 30 minutes), il importe d'utiliser un dispositif optique donnant dans l'appareil spectral le maximum de lumière.

Il faut pour cela que le faisceau soit assez ouvert pour

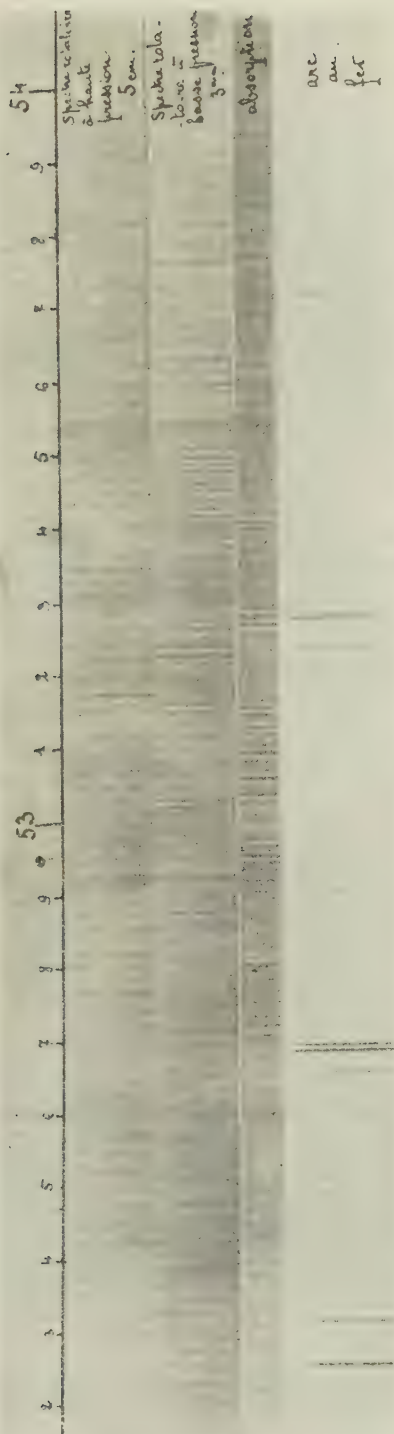
bien couvrir le réseau utilisé, il faut en outre que l'image de la source lumineuse sur la fente du collimateur soit assez grande pour permettre d'avoir dans le plan de la plaque photographique une plage éclairée suffisamment grande.

L'électro qui a servi est le même que celui utilisé pour l'étude de l'effet Zeeman.

Les résultats obtenus sont les suivants ⁽¹⁾ : Aux faibles pressions (quelques millimètres) à toutes les raies d'absorption correspondent des raies brillantes dans le spectre rotatoire magnétique. Quand on accroît la pression, la raie brillante correspondant à une raie intense d'absorption va en s'affaiblissant, puis disparaît; au contraire, les raies faibles produisent un rétablissement de lumière qui va en s'accroissant jusqu'à des pressions assez élevées. Aux fortes pressions les deux spectres n'ont plus qu'un très lointain rapport; seules quelques raies magnétiques correspondent encore à des raies d'absorption. La figure 22 donne une reproduction des négatifs des spectres rotatoires magnétiques obtenus à des pressions de 3^{mm} et 5^{cm}, ainsi que le spectre d'absorption de la vapeur.

Les résultats précédents permettent d'expliquer pourquoi, dans le cas de l'iode, R.-W. Wood a pu dire que les raies brillantes du spectre rotatoire magnétique coïncidaient en partie seulement avec certaines raies d'absorption, la pression de vapeur utilisée étant trop forte certaines des raies du spectre magnétique avaient déjà disparu en raison de l'absorption trop grande de la couche. Le fait énoncé plus haut : toutes les raies d'absorption présentent le phénomène et doivent fournir des raies brillantes si l'absorption n'est pas trop grande, s'est d'ailleurs trouvé pleinement confirmé par les expériences plus récentes faites en commun avec R.-W. Wood.

⁽¹⁾ G. RIBAUD, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 155, 1912, p. 900.



La disparition progressive de ces raies magnétiques quand la pression de la vapeur croît peut d'ailleurs s'expliquer complètement par le calcul. Les expériences qu'on trouvera plus loin montrent que l'on a affaire à un phénomène de Zeeman. On sait que dans ce cas les courbes des indices n_d et n_g pour les vibrations droites et gauches ont même amplitude, mais sont décalées l'une par rapport à l'autre. Pour une longueur d'onde λ , la rotation α qui en résulte est donnée par

$$\alpha = \frac{\pi (n_d - n_g) l}{\lambda},$$

l représentant l'épaisseur traversée; or la différence $n_d - n_g$ peut être considérée comme proportionnelle à la pression p ; en outre, elle varie avec le champ magnétique H suivant une loi qui, en raison de la très faible valeur de l'effet Zeeman, peut être considérée comme linéaire ⁽¹⁾.

Dès lors $\alpha = A. H. p. l$. La quantité de lumière rétablie entre les longueurs d'onde λ et $\lambda + d\lambda$ s'exprime alors, en tenant compte de l'absorption, par ⁽²⁾

$$dJ = BH^2. e^{-Kpl}. p^2 l^2. d\lambda.$$

Cette formule montre que, pour un λ donné, si l'on se fixe le champ et si l'on fait varier la pression, la quantité de lumière rétablie, d'abord nulle, croît, passe par un maximum pour $pl = \frac{2}{K} l$, puis tend vers zéro.

Dans le cas général, l'appareil dispersif ne permet pas d'étudier ce qui se passe dans l'épaisseur de la raie, mais donne simplement la quantité de lumière globale rétablie

(1) On se rendra d'ailleurs facilement compte que, pour une même valeur de l'effet Zeeman, la rotation est d'autant plus grande que la raie est plus fine.

(2) K désigne le coefficient d'absorption pour la radiation λ et pour une pression égale à l'unité.

par cette raie; dans ces conditions, il convient de faire la somme des termes analogues à dJ ; il est facile de voir que, si la pression croît à partir de zéro, cette somme va encore croître, passer par un maximum, pour s'annuler ensuite. Si l'on compare en outre les quantités de lumière rétablies pour deux raies d'intensités différentes mais présentant le même effet Zeeman, on voit que la raie d'absorption pour laquelle le rétablissement de lumière s'annulera le premier est celle pour laquelle les valeurs de K sont les plus grandes, c'est-à-dire la raie la plus intense.

Les expériences précédentes montrent que, entre nicols croisés, toutes les raies d'absorption du brome donnent lieu à un rétablissement de lumière, mais ces expériences ne permettent pas de savoir si ce rétablissement est dû à un phénomène rotatoire magnétique ou à un effet Zeeman ⁽¹⁾.

C. LE PHÉNOMÈNE ROTATOIRE PRÉSENTÉ PAR LES RAIES EST DU A UN EFFET ZEEMAN. — Jusqu'ici les rotations magnétiques étudiées dans des régions absorbantes se rangent en deux catégories :

1^o Dans le cas où l'on a affaire à de larges régions continues d'absorption, les rotations que l'on observe alors d'un côté et de l'autre de la région d'absorption et qui

(1) Les essais faits à la même époque avec la raie verte d'un arc à mercure ont fourni un rétablissement de lumière, mais cette lumière n'a pu être éteinte ni affaiblie même avec un analyseur elliptique convenable. J'avais alors conclu que, dans l'épaisseur de la raie verte de l'arc au mercure, devaient se trouver plusieurs raies d'absorption, chacune d'elles intervenant pour son propre compte; cette conclusion s'est trouvée confirmée par une étude ultérieure faite avec un appareil spectral plus puissant; comme nous l'avons vu plus haut à propos des mesures quantitatives du coefficient d'absorption, la raie verte d'un arc à mercure un peu poussé contient sept raies d'absorption de la vapeur de brome.

viennent s'ajouter aux rotations dues à la dispersion normale sont de sens contraires; elles s'expliquent très bien en supposant que les vibrations droites et gauches, du fait du champ magnétique, ne subissent aucune variation de longueur d'onde, mais se propagent simplement avec des vitesses différentes (1).

2° Un deuxième cas observé sur les raies D du sodium montre l'existence de rotations de même sens de part et d'autre de la raie, ces rotations s'expliquant complètement en tenant compte de ce fait que la vapeur possède un effet Zeeman. Pour la raie D₁, l'effet Zeeman est de 0^m.A. 4 dans un champ de 10 000 gauss et les rotations observées atteignent plusieurs circonférences.

Des expériences faites en 1914 en commun avec M. R.-W. Wood ont permis, grâce à l'emploi d'un échelon de très grand pouvoir séparateur, de faire l'étude du sens des rotations de part et d'autre d'une même raie de la vapeur d'iode.

L'étude a porté sur cinq des raies de l'iode contenues dans l'épaisseur de la raie verte d'un arc au mercure. Comme ce travail a été publié en détail (2) je me contenterai d'en résumer ici les conclusions :

1° Toutes les raies ont donné lieu à un rétablissement de lumière.

2° De part et d'autre d'une même raie les rotations sont de même sens (15° environ pour un champ de 18 000 gauss).

3° Ces rotations peuvent s'expliquer en admettant un effet Zeeman très petit (inférieur à $\frac{1}{100}$ d'unité Angström) qu'il a été impossible de mettre directement en évidence. La réapparition de lumière entre deux nicols croisés est

(1) A. COTTON, *Eclairage électrique*, t. VIII, 1896, p. 162 et 198.

(2) R.-W. WOOD et G. RIBAUD, *Journal de Physique*, t. IV, 1914, p. 378; *Philosophical Magazine*, 1914, p. 1009.

un moyen indirect, extrêmement sensible, pour mettre en évidence cet effet Zeeman.

d. RELATION ENTRE LA GRANDEUR DE L'EFFET ZEEMAN ET LA VALEUR DU RAPPORT $\frac{e}{m}$. — L'étude directe de l'absorption nous a fourni, pour les raies du brome, une valeur de $\frac{e}{m}$ beaucoup plus faible que celle correspondant à l'électron. On devait s'attendre à trouver, pour ces raies, un effet Zeeman peu intense, considérablement plus faible que celui observé dans le cas des vapeurs métalliques; c'est bien ce qu'indique l'expérience. Un rapprochement quantitatif entre les deux phénomènes n'est malheureusement pas possible; l'effet Zeeman, pour les halogènes, est beaucoup trop faible pour pouvoir être mesuré de façon directe.

CONCLUSION.

Dans la première Partie de ce travail, je me suis proposé d'entreprendre l'étude de l'absorption continue présentée par la vapeur de brome dans l'ultraviolet en faisant varier le plus possible les conditions dans lesquelles se trouvait cette vapeur, en opérant en particulier à des températures qui ont atteint 620°.

Les conclusions de cette étude ont été les suivantes :

Les courbes expérimentales observées présentent de notables divergences systématiques avec celles que donnerait la théorie électromagnétique de l'absorption, en particulier l'amortissement, calculé pour les différentes régions de la courbe, ne conserve pas la même valeur.

La théorie cinétique ne s'applique pas aux larges régions continues d'absorption; le mécanisme de l'absorption doit être recherché au sein même de la molécule; j'ai essayé de montrer qu'en particulier l'amortissement

pouvait s'expliquer par des perturbations de l'électron à l'intérieur de la molécule; cette conception permettrait sans doute d'expliquer le fait que les largeurs des bandes vont en croissant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

J'ai prouvé en outre que la loi de proportionnalité de la largeur de la bande à la racine carrée de la température absolue, énoncée par Königsberger, devait être rejetée.

Dans la dernière Partie du travail, j'ai montré que l'absorption par les raies de la vapeur de brome était en très bon accord avec une théorie cinétique de l'absorption et que, dans ce cas, le corpuscule mobile contenant l'électron était, selon toute probabilité, la molécule elle-même.

Le dernier Chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnéto-optiques présentées par les vapeurs de brome et d'iode au voisinage des raies d'absorption. Cette étude a pu être complétée par un travail fait en collaboration avec M. R.-W. Wood, professeur à l'Université de Baltimore, et dont la conclusion a été la suivante : Le phénomène rotatoire observé au voisinage des raies d'absorption de la vapeur d'iode est dû à un phénomène de Zeeman extrêmement faible. La petitesse de cet effet Zeeman s'accorde d'ailleurs bien avec les faibles valeurs observées pour le rapport $\frac{e}{m}$ dans l'étude de l'absorption.

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} février 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 1^{er} février 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION.....	1
PREMIÈRE PARTIE.	
DONNÉES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE.	
CHAPITRE I. — <i>Courbes d'absorption et données théoriques</i>	3
<i>a.</i> Courbes d'absorption.....	3
<i>b.</i> Théories de l'absorption.....	4
<i>c.</i> Grandeur de χ_m et nature des centres absorbants.....	7
<i>d.</i> Coefficients d'amortissement	8
<i>e.</i> Formules de dispersion.....	10
<i>f.</i> Effet Döpler.....	11
CHAPITRE II. — <i>Données expérimentales sur l'absorption</i>	13
A. Aspects des spectres d'absorption :	
<i>a.</i> Gaz et vapeurs.....	13
<i>b.</i> Corps à l'état solide, liquide, ou en solution.....	13
B. Spectres d'absorption d'un même corps sous divers états physiques :	
Raies.....	14
Régions continues.....	14
C. Données quantitatives :	
<i>a.</i> Corps à l'état solide et gazeux	17
<i>b.</i> Solutions.....	17
<i>c.</i> Grandeur des coefficients figurant dans les formules d'absorption.....	20
<i>d.</i> Influence de la température.....	20
CHAPITRE III. — <i>Absorption par les gaz et vapeurs</i> :	
A. Raies d'absorption.....	22
B. Absorption continue.....	25

DEUXIÈME PARTIE.

MESURES QUANTITATIVES DE L'ABSORPTION DES VAPEURS
DE CHLORE ET DE BROME DANS L'ULTRA VIOLET.

	Pages
CHAPITRE I. — <i>Etude critique des procédés de mesures de l'absorption dans l'ultraviolet</i>	30
a. Procédés d'observation dans l'ultraviolet.....	30
b. Remarques sur les comparaisons photométriques par la photographie.....	31
c. Principe d'une méthode précise de photométrie photographique.....	34
d. Discussion de la précision.....	35
e. Systèmes de réduction.....	38
f. Réalisation des plages de comparaison.....	44
g. Séparation spectrale et sources de lumière.....	46
CHAPITRE II. — <i>Procédé de mesure employé et détails de construction des appareils</i>	49
CHAPITRE III. — <i>Technique opératoire pour la construction et le remplissage des cuves servant aux mesures (cuves en quartz fondu)</i>	53
CHAPITRE IV. — <i>Résultats des mesures sur l'absorption dans la région continue</i>	59
a. Vapeur de brome en l'absence de gaz étranger.....	59
b. Vapeur de brome en présence d'un gaz non absorbant à haute pression.....	64
c. Solubilité du brome dans un gaz sous pression.....	67
d. Mesures d'absorption à haute température.....	69
e. Mesures sur le chlore.....	75

TROISIÈME PARTIE.

REMARQUES GÉNÉRALES SUR L'ABSORPTION DANS LE CAS
DES LARGES RÉGIONS CONTINUES

I. Variation du coefficient g' tout le long de la courbe d'absorption.....	76
II. La théorie cinétique s'applique-t-elle aux larges bandes d'absorption ?.....	80
III. Variation de g' avec la température.....	83
IV. Valeurs de la largeur δ de la bande d'absorption pour les différents corps étudiés.....	84

QUATRIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES RAIES D'ABSORPTION DES HALOGÈNES.

	Pages
CHAPITRE I. — <i>Études quantitatives de l'absorption dans les raies de la vapeur de brome</i>	86
A. Développement des théories de l'absorption dans les raies....	88
B. Contrôles expérimentaux des théories précédentes.....	95
Mesures de la largeur des raies (méthode de disparition)...	97
Mesures des coefficients d'absorption au centre d'une raie..	100
CHAPITRE II. — <i>Valeurs de $\frac{e}{m}$ et nature des centres absorbants</i> ..	105
CHAPITRE III. — <i>Propriétés magnéto-optiques des raies d'absorption des vapeurs de brome et d'iode</i>	107
a. Raies d'absorption et phénomène de Zeeman.....	107
b. Phénomènes rotatoires magnétiques présentés par les raies de la vapeur de brome.....	111
c. Le phénomène rotatoire présenté par les raies est dû à un effet Zeeman	117
CONCLUSION.....	119



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Fluorescence, spécialement dans les milieux gazeux
(Wood, etc.).

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} février 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 1^{er} février 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS

L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

59696 Quai des Grands-Augustins, 55.
